

Mariana Ferreira Sanches

**CERÂMICAS CELULARES OBTIDAS A PARTIR DA
EMULSIFICAÇÃO DE SUSPENSÕES DE ALUMINA COM
PARAFINA E COM ÓLEO DE GIRASSOL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador:

João Batista Rodrigues Neto

Coorientador:

Dachamir Hotza

Supervisor no exterior:

Jorge Ribeiro Frade

Universidade de Aveiro, Portugal

**Florianópolis
2015**

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Sanches, Mariana Ferreira
CERÂMICAS CELULARES OBTIDAS A PARTIR DA EMULSIFICAÇÃO
DE SUSPENSÕES DE ALUMINA COM PARAFINA E COM ÓLEO DE GIRASSOL
/ Mariana Ferreira Sanches ; orientador, João Batista
Rodrigues Neto ; coorientador, Dachamir Hotza. -
Florianópolis, SC, 2015.
105 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Cerâmica
Celular. 3. Emulsificação. 4. Parafina. 5. Óleo Vegetal. I.
Batista Rodrigues Neto, João . II. Hotza, Dachamir. III.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Mariana Ferreira Sanches

**CERÂMICAS CELULARES OBTIDAS A PARTIR DA
EMULSIFICAÇÃO DE SUSPENSÕES DE ALUMINA COM
PARAFINA E COM ÓLEO DE GIRASSOL**

Esta Tese foi julgada adequada para obtenção do Título de “Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais”, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 26 de Março de 2015.

Prof. Dr. Antonio Pedro Novaes de Oliveira
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dr. João B. Rodrigues Neto
Orientador/UFSC

Prof. Dr. Dachamir Hotza
Coorientador/UFSC

Prof. Dr. Jorge Ribeiro Frade
Universidade de Aveiro, Portugal

Prof. Dr. Fernando Ortega
FEI

Prof. Dr. Luciano Senff
UFSC

Prof. Dr. Marco Di Luccio
UFSC

Prof. Dr. Antonio P. N. Oliveira
UFSC

*Aos meus pais, Angela e Rinaldo,
Ao meu irmão Glauber
e ao meu sobrinho e afilhado Davi Lucca,
com muito orgulho.*

AGRADECIMENTOS

A Deus que ilumina e guia todos os meus passos, pelas minhas conquistas e também pelas dificuldades que me fizeram crescer e ser mais forte.

A toda minha família, em especial mãe, pai e irmão por todo amor incondicional, apoio e confiança, que mesmo de longe, sempre me incentivaram a lutar e alcançar os meus objetivos.

Aos meus orientadores Dachamir Hotza e João Batista pela oportunidade, confiança e dedicação e pela contribuição para o meu crescimento acadêmico e principalmente pessoal.

Ao professor Jorge Frade, pela dedicação e por toda contribuição neste trabalho e sua disponibilidade, essenciais.

Ao Nuno Vitorino, pela dedicação, paciência e amizade.

À Universidade de Aveiro, especialmente ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica e aos amigos Ana, Javi, Isabel, Elena, Carlos, Julião, Teresa, Amin, Andrei e Aleksey.

Ao Instituto Politécnico de Viana do Castelo, especialmente ao professor João Abrantes.

À Universidade Federal de Santa Catarina, especialmente ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT), ao professor Antonio Pedro Novaes e ao Rogério.

Ao laboratório CERMAT, especialmente ao professor Márcio Fredel.

Ao CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.

Aos membros da banca examinadora, por aceitarem o convite e participarem deste momento tão importante.

Aos meus amigos Sérgio, Pri, Verônica, Tati, Pi, Fran, Pati, Lu, Grazi, Ida, Angela, Paulo, Marisa, Cris, Simone, Gabriel, Gustavo, Ju, Henrique, Luan e Cássia, pessoas especiais que estiveram do meu lado nos bons e maus momentos e foram fundamentais para a concretização deste trabalho.

A todos os amigos e familiares, de perto ou de longe, que de alguma forma contribuíram para a realização desta etapa.

A todos, o meu muito obrigada!

RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos dois métodos para a obtenção de cerâmicas porosas pela emulsificação de uma suspensão de alumina. O primeiro usou parafina fundida; e o segundo, óleo de girassol, como agentes formadores de poros. Em ambos os casos, foi usado colágeno como agente estabilizador, que permite a consolidação do sistema emulsionado antes da etapa de sinterização, e também como surfactante para as amostras com o óleo de girassol. Além disso, a adição de colágeno causa uma diminuição do tamanho médio de poros, devido ao aumento da viscosidade da fase contínua combinada com uma diminuição da energia interfacial. As cerâmicas porosas produzidas com parafina e com óleo de girassol apresentaram uma porosidade entre 53-75%. As amostras com parafina apresentaram um tamanho médio de poros entre 9-25 μm . As amostras com parafina sem colágeno apresentaram um tamanho médio de poros de até 57 μm . Já para as amostras com óleo de girassol, o tamanho médio de poros apresentou valores entre 6-13 μm . Um planejamento experimental com base no método de Taguchi foi utilizado para determinar as influências de diferentes parâmetros nos processos realizados. Para as emulsões com parafina foram estudados fatores como o teor de sólidos na suspensão de alumina, o tempo de ultrassom na emulsão final antes da etapa de secagem, o teor de parafina com relação à suspensão de alumina e a taxa de aquecimento no estágio inicial do tratamento térmico. A influência destes parâmetros foi observada nos resultados como tamanho médio de poros, porosidade e interconectividade dos poros. Os fatores que mais se evidenciaram foram o teor de sólidos na suspensão de alumina e a proporção de parafina com relação à suspensão. A resistência mecânica à compressão para duas amostras feitas com parafina apresentou valores de 24 e 46 MPa, que se diferenciaram apenas nas taxas de aquecimento iniciais utilizadas, sugerindo que os estágios iniciais do tratamento térmico têm fundamental importância nas características microestruturais finais das cerâmicas porosas. Para as emulsões com óleo de girassol, os fatores e suas influências estudadas foram o teor de óleo de girassol com relação à suspensão de alumina, o teor de colágeno na emulsão e diferentes velocidades de agitação. A influência destes parâmetros foi observada nos resultados como a viscosidade, o tamanho médio de poros e porosidade. As emulsões apresentaram um comportamento pseudoplástico descrito pela equação de Herschel-Bulkley, e os parâmetros reológicos relevantes estão relacionados com o

teor de óleo de girassol, com a velocidade de agitação e o teor de colágeno. A combinação das análises térmicas DTG/DTA/FTIR para uma amostra a verde feita com óleo de girassol, mostrou que a queima dos orgânicos ocorre com maiores perdas de massa na faixa de temperatura entre 450-460 °C. Pequenas frações de monóxido de carbono e traços de hidrocarbonetos e de outros gases também foram detectados.

ABSTRACT

In this work two methods were developed to produce highly porous ceramics from emulsification of alumina-collagen slurries. The procedures difference lies on the emulsifier and its interaction with the slurry. Sunflower oil and melted paraffin were used as pore-forming agent. Collagen acts as a suspension stabilizer and promotes the system consolidation before sintering. Moreover, collagen also behaves as surfactant in the sunflower oil slurries. Furthermore, collagen addition diminishes the average pore size, what is attributed to viscosity increase caused by collagen in the continuous phase associated to a lowering of the interfacial energy. Porous ceramics produced with oil and paraffin present porosity values between 53 and 75%. Paraffin-based samples present average pore size between 9 and 23 μm . Samples with paraffin but without collagen present a comparatively higher average pore size (57 μm). On the other hand, the sunflower oil-based samples exhibit lower average pore size between 9-23 μm . Taguchi design was used to determine the effect of different factors on the methods. For emulsions with paraffin the factors were: volume fraction of solids in the alumina suspensions, ultrasound time in the final emulsion before drying, paraffin quantity and heating rate of the initial heat treatment. The influence of these parameters was observed on the average cell size, porosity and cell interconnectivity. The most remarkable factors were the solids loading in the suspension and paraffin:suspension ratio in the emulsified system. The paramount factors were the initial heating rates for paraffin-based porous ceramics. Differences in the mechanical properties values for compression (~ 22 MPa) suggest a relationship between this factor and the final ceramic microstructure. For sunflower oil case, factors were sunflower oil amount, collagen amount and stirring rate. The influence of these parameters was observed in results as viscosity, the average cell size and porosity. The emulsions exhibited pseudoplastic behavior described by the Herschel-Bulkley model, and the relevant rheological parameters are related to the sunflower oil content, the stirring rate and collagen content. Thermal analysis (DTG/DTA/FTIR) of green samples of oil-based ceramics portrays the organics burnout as critical in the temperatures range of 450-460 $^{\circ}\text{C}$. Small fractions of carbon monoxide, traces of hydrocarbons and other gases were detected.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.1 - Métodos de fabricação de cerâmicas macroporosa [2]....	7
Figura 2.1.1.1 - Cerâmica celular obtida por réplica. (a) Esponja poliuretano totalmente reticulada com 45 ppi, (b) Espuma de TiO_2 e (c) Em detalhe, vazio no <i>strut</i> resultante da etapa de remoção de poliuretano durante sinterização [7].	8
Figura 2.1.2.1 - Cerâmica celular obtida por fase sacrificial. Matriz de β -fosfato tricálcico, cujos poros foram gerados por esferas de PMMA [12].	10
Figura 2.1.3.1 - Estrutura porosa à base de LZSA obtidas pelo processo de <i>gelcasting</i> [21].	11
Figura 2.2.1.1 - Representação esquemática dos processos de quebra de emulsões [26].	15
Figura 2.2.2 - Diferentes tipos de tensoativos [27].	17
Figura 2.2.2.1.1 - Diferentes formas de micelas [34].	19
Figura 2.4.1 - Estrutura geral de um triacilglicerol [R_1 , R_2 , R_3 = grupo alquil saturado ou insaturado; podendo ser igual ou diferente] [37].	21
Figura 2.7.1 - Estrutura tridimensional do colágeno [62].	25
Figura 3.1.1 - Ciclo térmico utilizado na etapa de sinterização das cerâmicas porosas.	32
Figura 3.1.2 - Fluxograma de preparação das cerâmicas porosas, via processo de emulsificação.	33
Figure 4.1.1 - Deflocculation curves for paraffin emulsions with different concentrations of collagen and dispersant.	39
Figure 4.1.2 - Flow curves for the emulsions in the conditions described in Table 4.1.1.	39
Figure 4.1.3 - SEM micrographs of cellular ceramics obtained with conditions shown in Table 4.1.1, and fired at 1550 °C, for 2 h.	40
Figure 4.2.1 - SEM microstructures of cellular ceramics obtained with conditions shown in Table 4.2.1	49
Figure 4.2.2 - SEM microstructures of cellular ceramics at higher magnification. The numbers indicate the experimental conditions shown in Table 4.2.1.	50
Figure 4.2.3 - Cell size distributions for samples E1 and E7.	50
Figure 4.2.4 - Relative effects on average cell size ascribed to sonication time (t), solid load (ϕ), paraffin:suspension ratio (p) and heating rate (r).	51

Figure 4.2.5 - Relative effects on fraction of total porosity ascribed to sonication time (t), solid load (ϕ), paraffin:suspension ratio (p) and heating rate (r).....	54
Figure 4.2.6 - Comparison between experimental results of constriction factor (Table 4.2.1) and fitting based on the assumed dependence on porosity and average cell size (Eq.(13)).....	56
Figure 4.2.7 - Compressive strength of samples E2 and E2b (Table 4.2.1). The relevant differences in heat schedule are also inserted.	57
Figure 4.2.8 - SEM microstructures of sample E2b prepared as shown in Table 4.2.1, with details of firing conditions inserted in Figure 4.2.7.	58
Figure 4.3.1 - Shear stress-shear rate dependence in log-log scales, for emulsified suspension T4. Triangles show the alternative representation of Eq.(2).	68
Figure 4.3.2 - Comparison of experimental values of pseudoplasticity parameter and corresponding fitting (Eq.(7)).....	70
Figure 4.3.3 - Relative effects of processing parameters (fraction of oil, collagen content, and stirring rate) on pseudoplasticity parameter. Thick solid lines were extracted from data obtained with increasing shear rate, and dashed lines with decreasing shear rate.....	71
Figure 4.3.4 - Relative effects of processing parameters (fraction of oil, collagen content, and stirring rate) on viscosity at 50 s^{-1} . Thick solid lines were extracted from data obtained with increasing shear rate, and dashed lines with decreasing shear rate.	72
Figure 4.3.5 - SEM microstructures of T2 samples obtained on heating at $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (left) and $8^\circ\text{C}/\text{min}$ (right), from room temperature up continuous heating.	74
Figure 4.3.6 - Thermogravimetry and differential thermal analyses of green body T2.	75
Figure 4.3.7 - FTIR maps of gases evolved during thermal analysis of green sample T2, on heating at $10^\circ\text{C}/\text{min}$	76
Figure 4.3.8 - FTIR spectra of gases and volatiles evolved during the burnout out of sample T2.	76
Figure 4.3.9 - SEM microstructures of porous cellular ceramics prepared by emulsification of Al_2O_3 suspensions in sunflower oil.....	78
Figure 4.3.10 - Comparison of average cell size extracted from size distributions in SEM microstructures and empirical fitting parameters (Eq.(15)).....	79
Figure 4.3.11 - Relative effects of fraction of dispersed phase (ϕ), collagen content and stirring rate on average cell size.....	80

Figure 4.3.12 - Relative effects of fraction of dispersed phase, collagen additions and stirring rate on the residual closed porosity of resulting cellular ceramics..... 81

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.6.1 - Planejamento genérico (fatores e níveis).	23
Tabela 2.6.2 - Arranjo ortogonal L9 de Taguchi.....	24
Tabela 3.2.1 - Caracterização dos materiais e amostras produzidas. ...	34
Table 4.1.1 - Preparation conditions for paraffin emulsified suspensions, and corresponding cell size D and total porosity x_t	37
Table 4.2.1 - Taguchi plan for the effects of sonication time (t), volume fraction of solids in the alumina suspensions (ϕ), paraffin:suspension volume ratio (p), and heating rate in the initial stage of heat treatment ($r=dT/dt$) on cellular cavity size D , total porosity (x), closed porosity (x_c), and constriction factor f_c of resulting cellular ceramics.	47
Table 4.2.2 - Sintering conditions and correspondent porosity, cell diameter and compressive mechanical strength of alumina porous materials prepared from suspensions with different solid load and fired under different sintering conditions.	58
Table 4.3.1 - Taguchi plan for the effects of oil:suspension volume ratio, fraction of collagen (c), and stirring rate (r) on cellular cavity size (D), and fractions of closed porosity (x_c) and total porosity (x).	66
Table 4.3.2 - Viscosity at shear rate 50 s^{-1} and relevant parameters of Herschel-Bulkley equation obtained by fitting data obtained under increasing shear rate (τ_o' , k' , n'), and subsequent data obtained under decreasing shear rate (τ_o'' , k'' , n'').....	69
Table 4.3.3 - Fitting parameters for the dependence of pseudoplasticity parameter, yield stress and consistency index on volume fraction of dispersed oil phase (ϕ), collagen additions (c) and relative stirring rate ($r^* = r / 1000 \text{ rpm}$).	73

LISTA DE ABREVIATURAS

CMC	Concentração Micelar Crítica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
DTA	Differential Thermal Analysis
DTG	Derivative Thermogravimetry
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
LZSA	$\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PMMA	Polimetilmetacrilato
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SEM	Scanning Electron Microscopy
TGA	Análise Termogravimétrica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 Objetivo geral	3
1.1.2 Objetivos específicos	3
1.2 Estrutura da tese.....	4
1.3 Referências	5
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	7
2.1 Principais técnicas para produção de cerâmicas porosas	7
2.1.1 Método da réplica	8
2.1.2 Método da fase sacrificial	9
2.1.3 Método de espumação	10
2.2 Emulsões.....	12
2.2.1 Formação e estabilidade de emulsões	12
2.2.2 Tensoativos	16
2.2.2.1 Propriedades dos tensoativos	18
2.3 Parafina	19
2.4 Óleos vegetais	20
2.5 Alumina	22
2.6 Planejamento experimental de Taguchi	22
2.7 Colágeno.....	24
2.8 Referências	25
3. METODOLOGIA GERAL.....	31
3.1 Materiais e Métodos.....	31
3.2 Caracterização.....	33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1 Rheological behavior of paraffin-alumina emulsions and their microstructural effects	35
4.1.1 Introduction	35
4.1.2 Experimental Procedure.....	36

4.1.3 Results and Discussion	37
4.1.4 Conclusions.....	41
4.1.5 References.....	41
4.2 Effects of processing parameters on cellular ceramics obtained by paraffin emulsified suspensions	43
4.2.1 Introduction.....	43
4.2.2 Materials and Methods.....	46
4.2.3 Results and Discussion	49
4.2.4 Conclusions.....	59
4.2.5 References.....	59
4.3 Cellular ceramics by gelatin gelcasting of emulsified suspensions with sunflower oil	64
4.3.1 Introduction.....	64
4.3.2 Materials and Methods.....	65
4.3.3 Results and Discussion	67
4.3.4 Conclusions.....	81
4.3.5 References.....	82
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	86
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	89

1. INTRODUÇÃO

O grande interesse pelas cerâmicas celulares deve-se às propriedades únicas que esses materiais apresentam, como alta permeabilidade, boa capacidade de retenção, baixa densidade relativa (que permite a fabricação de componentes leves e rígidos, usados como suportes para estruturas flutuantes, por exemplo), baixa condutividade térmica e elevada área superficial. Tais aplicações estão relacionadas com características próprias dos materiais cerâmicos, como resistência ao choque térmico, resistência a ataques químicos e refratariedade [1,2]. No entanto, as aplicações destes materiais dependem de fatores importantes como propriedades mecânicas e quantidade, distribuição, tamanho e morfologia das células. Materiais celulares que apresentam células fechadas em sua estrutura são normalmente utilizados como isolantes térmicos e os materiais com células abertas são utilizados em aplicações que envolvem a passagem de um fluido, como filtros para metais fundidos e gases quentes, por exemplo.

Alterações na porosidade aberta e fechada, distribuição, tamanho e morfologia dos poros podem causar um efeito importante sobre as propriedades dos materiais e respectivas aplicações. Todas estas características microestruturais, por sua vez, são fortemente influenciadas pela rota de processamento utilizada para a produção das cerâmicas porosas [3].

As propriedades das cerâmicas celulares possibilitam várias aplicações, dentre as principais podem-se citar: isolantes térmicos, catalisadores e suportes de catalisadores, filtros e membranas para filtração e separação de partículas, gases e líquidos (incluindo metais fundidos), queimadores de gases e difusores, implantes ósseos e dentários, entre outras. O campo de utilização destas cerâmicas está em uma recente e contínua expansão para novos setores tecnologicamente estratégicos, como o de biomateriais, farmacêutico, alimentício, aeroespacial, petroquímico e de engenharia ambiental [4-9].

Vários métodos de processamento para a produção de cerâmicas celulares têm sido propostos ao longo dos anos, na maioria das vezes com a utilização de compostos tóxicos, e os quais interferem significativamente nas características e propriedades dos produtos obtidos. Dentre os principais métodos que vêm sendo utilizados podem ser citados a sinterização parcial, o método da réplica, o método da fase sacrificial, métodos de espumação direta [10], *gelcasting* de espumas, método de polímero pré-cerâmico e prototipagem rápida pela técnica de impressão 3D (*3D printing*) [11].

As principais características de estruturas contendo poros compreendem a porosidade total, a distribuição de tamanho de poros, a conectividade entre os mesmos (poros abertos ou fechados), além de sua geometria (esféricos, cilíndricos, irregulares) [12].

A grande diversidade de processos de fabricação permite obter materiais em ampla faixa de porosidade, desde milimétrica até nanométrica, além de distribuição de tamanho de células e morfologia variada dos poros. Apesar da grande variedade de métodos de fabricação, o controle preciso da porosidade e da distribuição de tamanho de poros ainda é bastante limitado em alguns dos processos, especialmente naqueles baseados na produção de espuma a partir de uma suspensão. O desenvolvimento de um método capaz de proporcionar estruturas celulares altamente porosas, mais homogêneas, com densidade reprodutível e com reduzido tamanho de poros pode resultar em cerâmicas celulares com propriedades termomecânicas superiores, ampliando suas possibilidades de uso [13,14].

Espumas e emulsões são frequentemente usadas em diferentes áreas desde cosméticos e alimentos até recuperação de petróleo e fabricação de materiais [15,16]. Estão sendo utilizadas também na produção de materiais porosos via processo de emulsificação direta [17,18]. Emulsões consistem de dois fluidos imiscíveis, um disperso no outro em presença de agente ativador de superfície. Apresentam instabilidade termodinâmica devido à sua elevada área interfacial e, portanto, alta energia livre. Assim, agentes tensoativos ou surfactantes são utilizados para reduzir a energia livre do sistema [19].

Os óleos vegetais são gorduras extraídas de plantas formadas principalmente por triacilgliceróis. Apesar de, em princípio, outras partes da planta poderem ser utilizadas na extração de óleo, na prática este é extraído, na sua maioria, dos grãos ou frutos. Os óleos vegetais são utilizados como óleos alimentares, pintura, lubrificantes, cosméticos, produtos farmacêuticos, iluminação, combustíveis (biodiesel ou puro) e para usos industriais. Podem ter impactos ambientais como resíduo, causando danos às tubulações e ao meio-ambiente. O presente trabalho utiliza óleos vegetais na técnica de emulsificação ao invés dos monômeros orgânicos provenientes do petróleo e altamente tóxicos. Além de apresentar uma rota mais “limpa”, características físicas e químicas semelhantes aos monômeros orgânicos para possível substituição, os óleos vegetais são facilmente encontrados e apresentam um baixo custo.

Neste contexto, a motivação deste trabalho está baseada em obter cerâmicas celulares via emulsificação de suspensões com parafina e com óleo vegetal, ou seja, materiais que apresentam um baixo custo e menor toxicidade que as substâncias normalmente utilizadas para a preparação de cerâmicas porosas via emulsificação.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho foi produzir e caracterizar cerâmicas celulares obtidas a partir da emulsificação de suspensões de alumina com parafina e com óleo vegetal.

1.1.2 Objetivos específicos

Foram objetivos específicos deste trabalho:

- Determinação da composição adequada para a formação de emulsões cerâmicas a partir de uma suspensão de alumina, dispersante, parafina, surfactante e colágeno, mediante resultados do comportamento reológico das emulsões e das características microestruturais das amostras sinterizadas, como tamanho de poros e porosidade total.
- Produção e caracterização de cerâmicas celulares produzidas com parafina através da variação dos parâmetros de preparação (teor de sólidos na suspensão de alumina, tempo de ultrassom, proporção entre a suspensão de alumina e a parafina, e velocidade de aquecimento nos estágios iniciais do tratamento térmico) com a utilização de um planejamento experimental, mediante resultados de tamanho de poros, porosidade, interconectividade e força à compressão.
- Produção e caracterização de cerâmicas celulares produzidas com óleo de girassol através da avaliação dos parâmetros de preparação (proporção entre a suspensão de alumina e óleo, teor de colágeno, e diferentes velocidades de agitação mecânica) com a utilização de um planejamento experimental, mediante os resultados do

comportamento reológico das emulsões, análises térmicas e características microestruturais.

1.2 Estrutura da tese

Esta tese apresenta seis capítulos e os resultados experimentais estão apresentados na forma de artigos. No capítulo 2, apresenta-se uma revisão da literatura, na qual são apresentados conceitos gerais relacionados com as cerâmicas celulares, incluindo as principais técnicas para sua produção, aspectos gerais sobre as emulsões, sobre a parafina e o óleo vegetal que foram utilizados como os principais agentes formadores de poros, sobre a alumina, que foi o material cerâmico utilizado em todo trabalho, e também conceitos gerais sobre o Planejamento experimental de Taguchi e sobre o colágeno. O capítulo 3 corresponde à descrição dos métodos experimentais desenvolvidos em todo trabalho. O capítulo 4 trata dos resultados e discussão desta tese, que está dividido em três artigos experimentais:

- *Rheological behavior of paraffin-alumina emulsions and their microstructural effects*. Artigo submetido a *Materials Science Forum*.¹ Refere-se ao efeito do comportamento reológico de emulsões cerâmicas com parafina em suas microestruturas finais sinterizadas.
- *Effects of processing parameters on cellular ceramics obtained by paraffin emulsified suspensions*. Artigo publicado em *Ceramics International*.² Refere-se à influência de parâmetros de processo nas cerâmicas celulares obtidas pela emulsificação de uma suspensão de alumina com parafina.
- *Cellular ceramics by gelatin gelcasting of emulsified suspensions with sunflower oil*. Artigo aceito no *Journal of the European Ceramic Society*. Refere-se à influência de parâmetros de processo nas cerâmicas celulares obtidas pela emulsificação de uma suspensão de alumina com óleo de girassol.

¹ Disponível em <http://www.scientific.net/MSF>.

² Disponível em <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884214001448>.

No capítulo 5 são descritas as considerações finais e o capítulo 6 relata as sugestões para trabalhos futuros.

1.3 Referências

- [1] SEPULVEDA, P.; BINNER, J. G. P. Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 19, n. 12, p. 2059-2066, 1999.
- [2] ORTEGA, F. S.; PAIVA, A. E. M.; RODRIGUES, J. A.; PANDOFELLI, V. C. Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas via “gelcasting”. *Cerâmica*, v.49, p. 1-5, 2003 (a).
- [3] STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics - A review. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, p. 1771-1789, 2006.
- [4] GUZMAN, I, Y. Certain principles of formation of porous ceramic structures: properties and applications - A review. *Glass and Ceramics*, v. 60, n. 9-10, p. 280-283, 2003.
- [5] RICE, R. W. Porosity of Ceramics. Marcel Dekker, cap. 1, overview: porosity (and microcrack) dependence of properties, p. 1-17, cap. 10, summary of porosity and microcracking effects, applications, special fabrication, and engineering, p. 475-526, 1998.
- [6] SHEPPARD, L. Porous ceramics: Processing and applications. In: *International Forum for Materials Engineering at Sanjo Tsubame (IFMEST)*, September 28-29, Niigata, p. 3-23, 1992.
- [7] KELLY, A. Why engineer porous materials? *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 364, n. 1838, p. 5-14, 2006.
- [8] NETTLESHIP, I. Applications of Porous Ceramics. *Key Engineering Materials*, v. 122-124, p. 305-324, 1996.
- [9] COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 364, n. 1838, p. 109-124, 2006.
- [10] LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. “Green Chemistry” - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 123-129, 2003.
- [11] PELTOLA, S. M.; GRIJPM, D. W.; MELCHELS, F. P. W.; KELLOMÄKI, M. A review of rapid prototyping techniques for tissue engineering purposes. *Annals of Medicine*, v. 40, n. 4, p. 268-280, 2008.

- [12] PENG, H. X.; FAN, Z.; EVANS, J. R. G.; BUSFIELD, J. J. C. Microstructure of ceramic foams. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 20, p. 807-813, 2000.
- [13] MESQUITA, R. M. Desenvolvimento de cerâmicas porosas à base de nitreto de silício. Dissertação de mestrado em ciência na área de tecnologia nuclear-materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.
- [14] ORTEGA, F. S.; SEPULVEDA, P.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 80, n. 4, p. 37-42, 2001.
- [15] SOUSA, E. DE; DELLÚ JR, M.; PANDOLFELLI, V. C.; ORTEGA, F. S. Produção de cerâmicas celulares por emulsão seguida de gelificação. *Cerâmica*, v. 57, n. 341, p. 38-44, 2011.
- [16] SCHMITT, V.; LEAL-CALDERON, F.; BIBETTE, J. Preparation of monodisperse particles and emulsions by controlled shear. *Topics in Current Chemistry*, v. 227, p. 195-215, 2003.
- [17] GONZENBACH, U. T.; STUDART, A. R.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Stabilization of foams with inorganic colloidal particles. *Langmuir*, v. 22, p. 10983-10988, 2006.
- [18] BARG, S.; SOLTSMANN, C.; ANDRADE, M.; KOCH, D.; GRATHWOHL, G. Cellular ceramics by direct foaming of emulsified ceramic powder suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, p. 2823-2829, 2008.
- [19] SHAW, D. J. Introdução à química dos colóides e de superfícies. São Paulo: Edgard Blücher, cap. 4, 1975.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Principais técnicas para produção de cerâmicas porosas

Vários são os métodos de processamento para a fabricação de cerâmicas porosas e esta grande diversidade de processos de fabricação permite obter materiais em ampla faixa de porosidade, distribuição de tamanho de células, conectividade entre os poros (poros abertos ou fechados) além da morfologia variada dos poros (esféricos, cilíndricos, etc.) [1]. Os principais métodos que estão sendo utilizados para a produção de cerâmicas porosas são o método da réplica, o método da fase sacrificial, e o método de espumação direta, que inclui os métodos de polímero pré-cerâmico, *gelcasting*, sol-gel e emulsificação. Estes métodos podem ser complementados uns aos outros ou serem adaptados para se obter as variadas características desejadas nas cerâmicas porosas.

As características de processamento destes métodos são comparadas no que diz respeito à versatilidade e facilidade de fabricação, além de sua influência sobre a estrutura final das cerâmicas porosas formadas. A Figura 2.1.1 representa alguns dos principais métodos citados anteriormente.

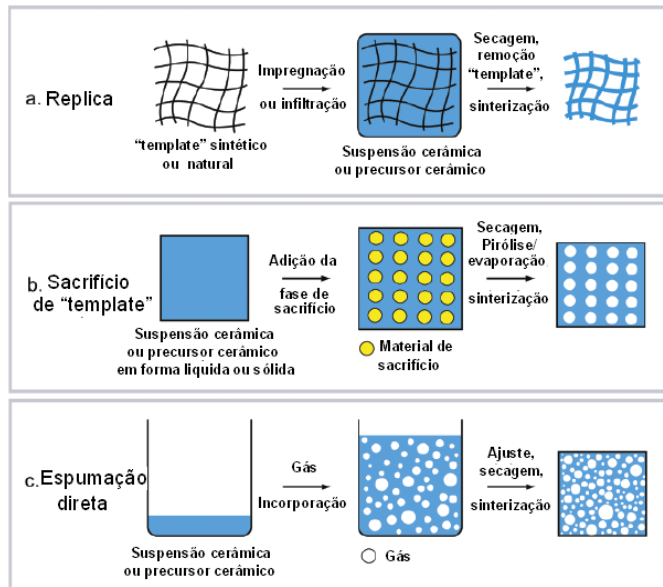


Figura 2.1.1 - Métodos de fabricação de cerâmicas macroporosa [2].

2.1.1 Método da réplica

Este método foi patenteado em 1963 por Schwartzwalder & Somers, e consiste em impregnar substratos de estruturas celulares (que podem ser naturais ou sintéticos) como, por exemplo, as esponjas poliméricas flexíveis de poliuretano, com uma suspensão cerâmica que contém aditivos apropriados para garantir um eficiente revestimento da esponja polimérica [3,4-6]. A esponja impregnada passa então através de um sistema de rolos para remover o excesso de suspensão e apenas uma fina camada cerâmica é mantida sobre os *struts* da esponja. Após a remoção do excesso de suspensão e secagem da amostra, a etapa de queima ocorre para a eliminação do polímero, ou seja, a espuma cerâmica é sinterizada. A queima deve ser conduzida a taxas mais lentas, geralmente inferiores a $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, o que é necessário para permitir a progressiva decomposição e difusão do suporte polimérico. Durante o aquecimento, a expansão, e evolução dos gases do polímero pode conduzir a tensões significativas que podem danificar o revestimento cerâmico, o que poderá ocasionar em falhas macroscópicas nos *struts* cerâmicos (Figura 2.1.1.1) [7].

Cerâmicas porosas produzidas por este método resultam em uma estrutura porosa uniforme com poros que variam de uma escala micrométrica até milimétrica e com porosidade aberta. Sua área superficial é normalmente inferior a $1\text{ m}^2/\text{g}$, o que é considerado muito baixa para aplicações práticas, como por exemplo, processos catalíticos [8].

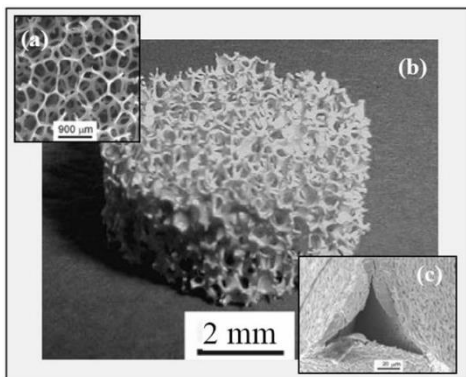


Figura 2.1.1.1 - Cerâmica celular obtida por réplica. (a) Esponja poliuretano totalmente reticulada com 45 ppi, (b) Espuma de TiO_2 e (c) Em detalhe, vazio no *strut* resultante da etapa de remoção de poliuretano durante sinterização [7].

2.1.2 Método da fase sacrificial

O método da fase sacrificial consiste na preparação de um compósito bifásico constituído de uma matriz contínua de partículas cerâmicas através da qual uma fase sacrificial é dispersa e homogeneamente distribuída. Agentes formadores de poros (naturais ou sintéticos) são posteriormente extraídos por tratamento térmico, e os espaços antes ocupados por eles se transformam em poros com tamanho e forma similares destes agentes formadores [2,3,9].

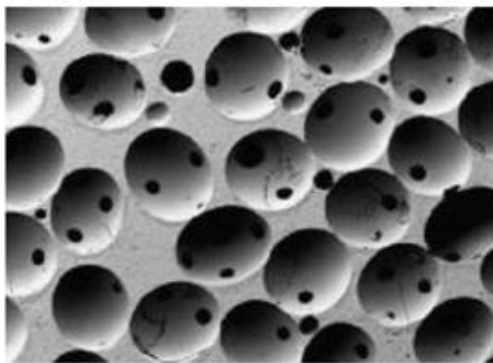
Uma grande quantidade de materiais de sacrifício tem sido utilizada como formadores de poros, como sais, esferas poliméricas (polietileno, PMMA), fibras, óleos e sementes, bem como amido, cera, negro de fumo e serragem [3,10]. Portanto, o agente formador de poros pode ser tanto um material orgânico combustível que será eliminado durante a etapa de aquecimento ou um aditivo solúvel que resultará em poros por dissolução.

Desta forma, as características finais das amostras obtidas pelo método de sacrifício como o tamanho e a forma das células, por exemplo, serão controladas pelas características do agente sacrificial escolhido inicialmente. Neste contexto, cerâmicas porosas poderão ser obtidas com a utilização de agentes de sacrifício de várias dimensões. A principal vantagem desta técnica é a possibilidade de controlar as características estruturais, como a porosidade, distribuição de tamanho e forma dos poros no componente cerâmico final, através da seleção adequada do material de sacrifício [2,11,12].

No entanto, um grande volume de agente sacrificial é necessário para produzir elevada porosidade por esta técnica. Isso geralmente pode levar ao desenvolvimento de uma grande quantidade de gases liberados durante a sinterização, que muitas vezes são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Uma alternativa para este problema consiste em tratar estes produtos da pirólise antes de serem lançados na atmosfera. Outra desvantagem do uso de materiais orgânicos como fase fugitiva é o tempo requerido para total pirólise desses componentes orgânicos, a fim de evitar a formação de trincas. Na Figura 2.1.2.1 apresenta-se um exemplo de estrutura obtida por este método. Neste exemplo, esferas de PMMA (polimetilmetacrilato) foram adicionadas a uma suspensão de β -fosfato tricálcico, que após a pirólise deixaram poros nos espaços que ocupavam [11,12].

Através deste método, podem-se produzir materiais cerâmicos com porosidades acima de 70%, com tamanhos de células variando entre 1 e 700 μm [2,5]. Diferentemente do método da réplica, neste

método não ocorrem trincas nos filamentos, fazendo com que essas cerâmicas porosas tenham melhores propriedades mecânicas [2].



$$\phi = 110 \mu\text{m}$$

Figura 2.1.2.1 - Cerâmica celular obtida por fase sacrificial. Matriz de β -fosfato tricálcico, cujos poros foram gerados por esferas de PMMA [12].

2.1.3 Método de espumação

Neste método geralmente bolhas são incorporadas em uma suspensão cerâmica com a finalidade de criar uma espuma que posteriormente precisará ser consolidada de modo a manter sua porosidade e, conseqüentemente, sua morfologia quando sinterizada a elevadas temperaturas [2,3]. Muitas vezes, o agente formador de bolhas é um líquido volátil, como solventes, que possuem baixo ponto de ebulição, ou sólidos como pó de CaCO_3 , que se decompõem sob aquecimento. Nesse caso, o gás pode ser desenvolvido *in situ* por reações químicas ou, pode ser adicionado à mistura líquida por agitação mecânica ou borbulhamento (injeção de gás).

A etapa posterior de estabilização das espumas poderá ser feita com o auxílio de surfactantes, que são moléculas anfifílicas de cadeia longa com uma cauda hidrofóbica (não polar), e uma cabeça hidrofílica (polar), que reduzirá a tensão superficial na interface gás-líquido através de obstáculo à difusão direta do gás, e acarretará na estabilização das espumas formadas [4,13]. Entretanto, devido a sua baixa energia de ligação na interface gás-líquido, os surfactantes não são capazes de evitar completamente o crescimento das bolhas.

No intuito de melhorar a estabilidade das espumas ou emulsões,

partículas coloidais têm sido adsorvidas na superfície das bolhas na interface gás-líquido [14]. A redução da energia livre sobre as partículas adsorvidas ocorre através da substituição de parte da área interfacial gás-líquido com sólidos, ao invés de reduzir a tensão interfacial [15,16].

Espumas constituídas por células abertas ou fechadas podem ser obtidas pelas técnicas de espumação direta. Os *struts* das amostras resultantes são densos e possui quantidade limitada de defeitos, o que fornecerá estruturas com uma melhor resistência mecânica quando comparados ao método da réplica [3].

Dentre os métodos de espumação direta, destaca-se o *gelcasting*, originalmente desenvolvido pelo Oak Ridge National Laboratory [17,18] para a produção de materiais de alta densidade. Inicia-se com uma suspensão cerâmica estável, a qual é introduzido monômeros orgânicos ou polímeros específicos. Por meio da polimerização *in situ* produz-se um reticulado tridimensional que consolida a matriz cerâmica, de modo a obter um corpo rígido (Figura 2.1.3.1). A peça conformada é então submetida a sucessivas etapas de secagem e posterior tratamento térmico, para que ocorra a eliminação dos orgânicos utilizados e finalmente a sinterização. Variáveis de processo como as características da suspensão inicial (umidade, viscosidade), influenciam nas características dos corpos finais obtidos [2,4,19,20]. As espumas celulares produzidas por este método podem apresentar poros abertos e interconectados (10-2000 μm) com uma faixa de porosidade que varia de 40 a 95%, e elevada permeabilidade ($k_1 = 10^{-7}$ a 10^{-9} m^2).

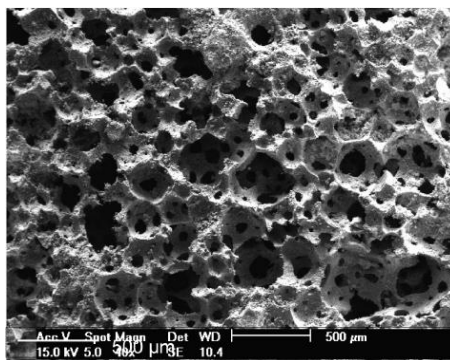


Figura 2.1.3.1 - Estrutura porosa à base de LZSA obtidas pelo processo de *gelcasting* [21].

O método *gelcasting* de espumas normalmente gera filamentos densos e sem trincas no produto sinterizado, o que aumenta as propriedades mecânicas das cerâmicas em comparação às obtidas pelo método da réplica. Para porosidades acima de 90%, as paredes se tornam tão finas que as propriedades ficam abaixo do previsto teoricamente para uma cerâmica porosa de células abertas.

Como desvantagens desse método podem-se citar a formação de aglomerados no interior da espuma, emissão de voláteis nocivos pela queima do polímero [22], e baixa reprodutibilidade do processo [23].

Diante disso, diferentes métodos alternativos vêm sendo desenvolvidos, utilizando-se agentes gelificantes atóxicos, e que não necessitam de atmosfera controlada. Além disso, busca-se empregar gelificantes de custo relativamente baixo como colágeno, ágar, gelatina, amido e albumina [11].

2.2 Emulsões

As emulsões são sistemas bifásicos, constituídos por pelo menos dois líquidos imiscíveis e que estão finamente dispersos um no outro. Normalmente um dos líquidos é a água, e usa-se o termo óleo para identificar o componente que é insolúvel na fase aquosa. A dispersão é promovida por agitação do sistema e como são geralmente instáveis, pode ocorrer a separação de fase assim que cessar a agitação. Para estabilizar o sistema é necessária a adição de tensoativos ou emulsificantes, que diminuem a tensão interfacial [24]. A fase que está dispersa é denominada fase dispersa, interna ou descontínua, e a fase na qual o líquido se encontra disperso é denominada fase dispersante, externa ou contínua.

As emulsões podem ser divididas em dois tipos principais: emulsões de óleo em água (O/A), onde o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua, e emulsões de água em óleo (A/O), onde a fase aquosa encontra-se dispersa na fase oleosa. [25].

2.2.1 Formação e estabilidade de emulsões

O processo de emulsificação de um sistema exige a aplicação de energia mecânica e a emulsão produzida deve permanecer cineticamente estável por um período de tempo suficiente para que seja possível sua utilização nas mais diversas aplicações. Este processo de emulsificação está associado com o aumento da área interfacial ($s_1 - s_2$), o que causa um grande aumento na energia livre interfacial ($G_1 - G_2$) [26]. A energia

livre de um sistema fechado é igual ao trabalho máximo que pode ser obtido em um dado processo:

$$dG = d\omega_{\text{máx}} \quad (1)$$

Sendo o trabalho máximo a soma das contribuições do trabalho de expansão e do aumento da área interfacial,

$$d\omega = \underbrace{-SdT + VdP}_{\text{trabalho de expansão}} + \gamma ds_i \quad (2)$$

onde S = entropia; T = temperatura; V = volume; P = pressão; γ = tensão interfacial e s_i = área interfacial. Com o sistema à pressão e temperatura constantes o trabalho reduz-se ao trabalho de aumento da área interfacial:

$$d\omega = \gamma ds_i \quad (3)$$

A energia livre interfacial é a quantidade mínima de trabalho necessária para criar uma interface de área unitária. No caso de sistemas líquidos, a energia livre interfacial por unidade de área é igual à tensão interfacial entre duas fases [27];

$$\gamma = \omega / \Delta s_i \quad (4)$$

onde ω é o trabalho necessário para aumentar de 1 cm^2 a superfície (Δs_i) de um filme líquido. Nas emulsões, as forças de Van der Waals atuam diferentemente nas moléculas da fase polar e apolar na interface. Desta forma, os valores de tensão interfacial entre as duas fases líquidas de uma emulsão encontram-se geralmente entre os valores de tensão superficial das duas fases [28].

O aumento de energia livre relacionada ao processo de emulsificação à pressão e temperatura constantes pode ser descrito pela equação:

$$\Delta G = \gamma \Delta s_i \quad (5)$$

Assim, a energia livre interfacial será menor se a tensão interfacial (γ) diminuir. Para produzir as gotículas esféricas de raio r , uma diferença de pressão ΔP deverá ser [28]:

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (6)$$

A estabilidade de uma emulsão é favorecida pela adição de substâncias chamadas tensoativas e que possuem a propriedade de adsorver nas superfícies ou interfaces e alterar significativamente a energia livre da superfície ou interface. O termo interface indica as vizinhanças entre duas fases imiscíveis e superfície é uma interface onde uma das fases é um gás [27].

Quando a energia de interface é muito elevada pode ocorrer a quebra da emulsão ou separação das fases (Figura 2.2.1.1), que pode ser ocasionada pelos processos classificados em:

- **Flotação:** ocorre pela ação da gravidade devido à diferença de densidade entre as fases dispersa e contínua e como a maioria dos óleos apresentam densidade menor que a fase aquosa contínua, o processo de flotação pode ser observado [29,30].
- **Floculação:** ocorre devido ao balanço entre as interações repulsivas e atrativas entre as gotas [28]. A floculação ocorre quando as forças atrativas de van der Waals superam as interações repulsivas [29,31].
- **Amadurecimento de Ostwald (*Ostwald ripening*):** ocorre o crescimento das gotas devido à solubilidade da fase oleosa, onde as gotas menores se dispersam e as moléculas se reprecipitam nas gotas maiores [28-30].
- **Coalescência:** ocorre quando há um afinamento e ruptura do filme líquido que separa duas gotas vizinhas que estão dispersas na fase contínua [28-30].
- **Inversão de fase:** pode ocorrer pelo grande aumento da fase dispersa, pela ordem de adição dos componentes da emulsão ou mesmo pela variação da temperatura [28,32,33].

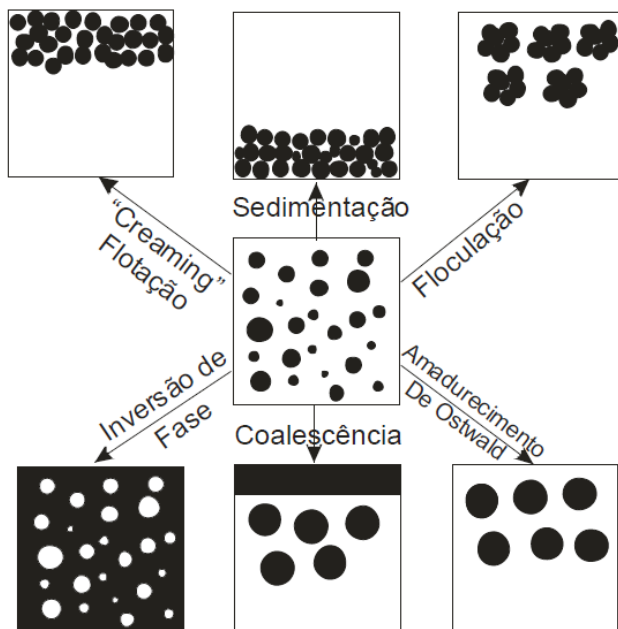


Figura 2.2.1.1 - Representação esquemática dos processos de quebra de emulsões [26].

De acordo com os processos relacionados à quebra de emulsões, alguns fatores influenciam na maneira e na velocidade em que a desestabilização ocorre, são eles:

- **Natureza física do filme interfacial:** o filme interfacial deve possuir uma elevada resistência mecânica para suportar as frequentes colisões entre as gotas [27], para isso o filme com tensoativos adsorvidos deve ser condensado, com fortes forças intermoleculares laterais, e deve exibir alta elasticidade [28];
- **Barreira elétrica ou estérica:** a presença de gotas dispersas com carga elétrica ou grupos orgânicos volumosos no filme interfacial pode impedir a floculação e a coalescência [27];
- **Viscosidade da fase contínua:** o aumento da viscosidade (η) reduz o coeficiente de difusão (D) das gotas, como prevê a relação:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (7)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e r o raio das gotas [25]. Assim, diminuindo o coeficiente de difusão, a frequência de colisões entre as gotas e sua velocidade de coalescência é reduzida [27];

- **Distribuição do tamanho das gotas:** as gotas maiores são termodinamicamente mais estáveis que as menores por possuir menor área interfacial por unidade de volume, e tendem a crescer às custas das gotas menores [28], até o ponto que a emulsão é rompida. Quando há uma distribuição estreita de tamanho das gotas, este efeito é minimizado;
- **Razão de volume de fase:** ao se aumentar o volume da fase dispersa, o filme interfacial se contrai, e consequentemente aumenta a instabilidade do sistema, e ocorre a inversão da emulsão;
- **Temperatura:** a temperatura influencia na tensão e na viscosidade do filme interfacial, na solubilidade relativa do agente emulsificante, na pressão de vapor e viscosidade das fases líquidas e na agitação térmica das partículas dispersas. Desta forma, a variação da temperatura influencia de maneira significativa a estabilidade da emulsão [27].

2.2.2 Tensoativos

Os tensoativos (também conhecidos como surfactantes) têm uma estrutura molecular característica, constituída por grupos de tendências opostas, ou seja, há a presença de grupos polares e não polares em uma mesma molécula e isto confere certa solubilidade na fase aquosa e na fase oleosa da emulsão [28]. Esta estrutura molecular é conhecida como anfipática ou anfifílica [27]. O grupo polar da estrutura que é solúvel em água é normalmente chamado de “cabeça”, e o grupo apolar solúvel na fase oleosa, constituído por uma cadeia de

hidrocarbonetos contendo entre 10 e 20 átomos de carbonos, é chamado de “cauda” [28].

Os tensoativos são classificados de acordo com a natureza do grupo hidrofílico (cabeça) [27]:

- Aniônicos - carga negativa. Ex: $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ (sulfonato alquilbenzeno);
- Catiônicos - carga positiva. Ex: $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ (cloreto de amônio quaternário);
- Não-iônicos - sem carga iônica. Ex: $\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ (alquilfenóis polietoxilados);
- Anfotéricos ou zwitteriônicos - carga positiva e negativa: Ex: $\text{R}^+\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ (aminoácidos de cadeia longa).

A Figura 2.2.2 apresenta alguns exemplos de tensoativos para as diferentes classes descritas anteriormente.

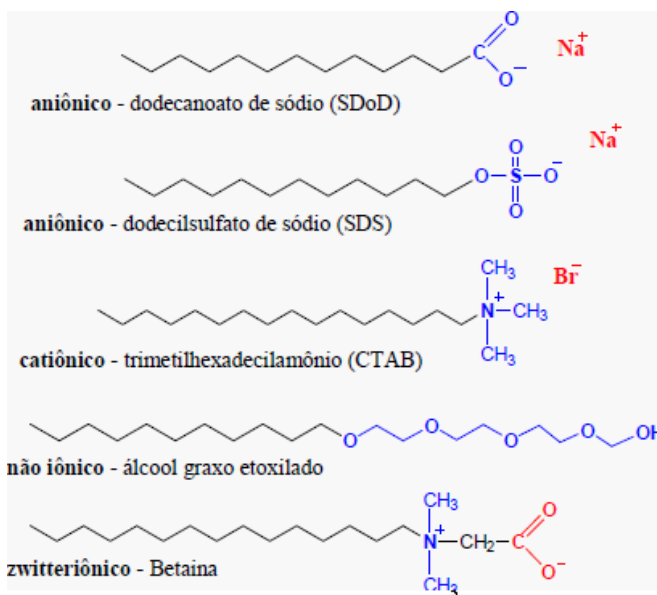


Figura 2.2.2 - Diferentes tipos de tensoativos [27].

2.2.2.1 Propriedades dos tensoativos

As propriedades que possui cada tensoativo dependerão da natureza das interações entre suas moléculas. Estas interações podem ser do tipo repulsão eletrostática, que ocorre entre os grupos hidrofílicos e os tensoativos, e atração do tipo Van der Waals que ocorre entre os grupos hidrofóbicos. Quando a força de repulsão exercida pelo grupo hidrofílico é muito menor que a força de atração exercida pelo grupo lipofílico, as moléculas têm a tendência de se agregarem mesmo a concentrações muito baixas [24].

Conforme se aumenta a concentração, as moléculas começam a se orientar com o eixo principal perpendicular à superfície. Quando é alcançada uma determinada concentração, é formada uma monocamada compacta na superfície. Esta concentração é denominada Concentração Micelar Crítica (CMC). Acima desta concentração não há mudanças aparentes na adsorção de superfícies hidrofóbicas, porém nas superfícies hidrofílicas, camadas de moléculas de tensoativos podem formar estruturas ordenadas na forma de bicamadas [25]. Acima desta concentração, são formados agregados de moléculas de tensoativos, e isto causa mudanças abruptas nas propriedades do sistema [28]. Dentre estas propriedades podem-se citar a pressão osmótica, a condutância, a turbidez e as tensões interfacial e superficial [24].

As micelas são agregados de moléculas de tensoativos e sua formação ocorre somente acima da CMC. A estrutura e a forma das micelas dependem da temperatura, do tipo de tensoativo, de sua concentração, da força iônica da solução e da presença de outros compostos orgânicos solúveis em água, como os álcoois [25]. As micelas são entidades dinâmicas, ou seja, sua estrutura e forma podem sofrer mudanças ao longo do tempo.

Baseados em fatores geométricos e no espaço ocupado pelos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos das moléculas de tensoativos a forma das micelas pode ser estimada pela relação:

$$V_H/l_c a_0 \quad (8)$$

onde V_H é o volume ocupado pelo grupo hidrofóbico no interior de uma micela normal; l_c é o comprimento do grupo hidrofóbico; e a_0 a área da secção transversal ocupada pelo grupo hidrofílico na interface solução-micela [27]. O valor da razão $V_H/l_c a_0$ é correlacionado à forma da micela, como a seguir:

- 0 - 1/3: esférica em meio aquoso (micela normal);
- 1/3 - 1/2: cilíndrica em meio aquoso;
- 1/2 - 1: lamelar em meio aquoso; e
- > 1: micela inversa em meio apolar.

Estas formas são ilustradas na Figura 2.2.2.1.1.

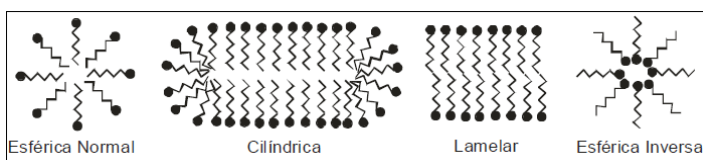


Figura 2.2.2.1.1 - Diferentes formas de micelas [34].

2.3 Parafina

A parafina é um derivado do petróleo e foi descoberta pelo alemão Carl Reichenbach entre os séculos XVIII e XIX. É um alcano com alta massa molar (acima de dezoito carbonos) de fórmula geral C_nH_{2n+2} e sua estrutura física é então de cadeia carbônica acíclica (alifática), saturada e homogênea, ou seja, cadeia aberta que apresenta simples ligações entre os átomos de carbono.

É conhecida por sua alta pureza, comumente encontrada com aparência de cera sólida branca, sem odor, sem gosto e com ponto de fusão típico entre 58 e 64 °C. Possui propriedades termoplásticas e de repelência à água e é usada amplamente para a proteção de diversas aplicações, como em embalagens de papelão para a indústria alimentícia e revestimento de queijos e frutas. Por suas propriedades de combustível, é a matéria prima essencial na fabricação de velas. Outras aplicações comuns à parafina incluem cosméticos, giz de cera, adesivos termofusíveis (*hot melt*), papel carbono, tintas, pinturas. É insolúvel em água, porém solúvel em dietil-éter, éter, benzeno e em certos ésteres. A parafina não reage com a maioria dos reagentes químicos mais comuns, mas queima rapidamente [35].

2.4 Óleos vegetais

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas e cerca de dois terços são usados em produtos alimentícios fazendo parte da dieta humana. Os lipídeos, juntamente com as proteínas e os carboidratos, são fontes de energia, apresentando grande importância para a indústria, na produção de ácidos graxos, glicerina, lubrificantes, carburantes, biocombustível, além de inúmeras outras aplicações [36,37].

A obtenção do óleo vegetal bruto é feita por meio de métodos físicos e químicos sobre as sementes de oleaginosas usando-se um solvente como extrator e prensagem [38-40]. Nesta fase, o óleo vegetal contém impurezas como ácidos graxos livres, prejudiciais à qualidade e estabilidade do produto, sendo necessário remover estas impurezas pelos processos de refino que envolve a remoção do solvente, a degomagem, o branqueamento, a desacidificação e a desodorização [41].

Os óleos vegetais possuem de uma a quatro insaturações (ligações duplas) na cadeia carbônica, sendo líquidos à temperatura ambiente; as gorduras são sólidas à temperatura ambiente, devido à sua constituição em ácidos graxos saturados [40]. Assim, gorduras animais como a banha, o sebo comestível e a manteiga, são constituídas por misturas de triacilgliceróis (Figura 2.4.1), que contém um número de saturações maior do que o de insaturações, conferindo-lhes maior ponto de fusão (sólidos à temperatura ambiente) [42]. De maneira análoga, os óleos por possuírem um número maior de insaturações, expressam menor ponto de fusão (líquidos à temperatura ambiente) [37,43]. Portanto, os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal ou vegetal, formados predominantemente por ésteres de triacilgliceróis, produtos resultantes da esterificação entre o glicerol e ácidos graxos [39].

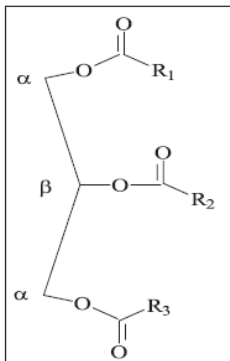


Figura 2.4.1 - Estrutura geral de um triacilglicerol [R_1 , R_2 , R_3 = grupo alquil saturado ou insaturado; podendo ser igual ou diferente] [37].

Alimentos contendo óleos e gorduras deterioram durante o armazenamento em atmosfera de oxigênio, devido à auto-oxidação. Mas quando são aquecidos a altas temperaturas, o processo da oxidação é acelerado, ocorrendo reações de oxipolimerização e decomposição termo-oxidativa, onde o controle de qualidade é de grande interesse [44,45].

O método convencional usado para determinar o grau de insaturação de óleos vegetais é o índice de iodo, que mede o número de ligações duplas existentes no óleo, por meio de métodos volumétricos. O índice de iodo não é uma medida quantitativa, é um número empírico que é útil na definição do grau de insaturação, porém sujeito a erros, principalmente em óleos tratados termicamente [46].

De outro lado, utilizando-se métodos instrumentais mais precisos como a ressonância magnética nuclear (RMN) é possível, no uso do espectro de RMN de H^1 integrado, obter a medida direta do grau de insaturação e também a massa molar média do triacilglicerol e o índice de saponificação de qualquer óleo vegetal [47].

Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas [37,48].

Os principais óleos e gorduras vegetais comercializados são: óleo de soja, girassol, canola, amendoim, milho, arroz, uva, coco, palma, palmiste, gergelim, óleo misto ou composto, óleo vegetal saborizado e azeite saborizado, azeite de oliva e azeite de dendê. Segundo dados do

Ministério da Ciência e Tecnologia, a produção mundial de óleos vegetais passou de cerca de 70 milhões de toneladas em 1997, para 90 em 2001, no mundo todo [49].

Além de apresentar uma rota mais “limpa”, características físicas e químicas semelhantes aos monômeros orgânicos normalmente utilizados na preparação de cerâmicas celulares pelo processo de emulsificação, os óleos vegetais são facilmente encontrados e apresentam um baixo custo, o que o torna um material alternativo viável e promissor.

2.5 Alumina

A alumina é o material químico inorgânico mais utilizado na indústria cerâmica. É o principal componente para a produção de alumínio e é produzida em grandes quantidades mundialmente. A alumina se obtém a partir de bauxita mediante a utilização do processo Bayer.

O processo Bayer é o principal e o mais econômico método para produção de alumina e alumínio, a partir de bauxitos gibbsíticos com baixa porcentagem de sílica [51]. Se inicia pela moagem da bauxita e posterior adição de solução de NaOH, que dissolve o alumínio presente no mineral, sob pressão, em reatores, formando o íon $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Após, as impurezas permanecem em fase sólida, sendo conhecida como “lama vermelha”. O aluminato de sódio, muito solúvel em água, é separado da lama vermelha por etapas de espessamento, seguidas de filtração. Na sequência, a solução contendo $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ é precipitada na forma de hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ por meio da adição de uma solução ácida. O $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitado é separado por filtração, seco e levado para a calcinação. A calcinação é a última etapa do processo, na qual o $\text{Al}(\text{OH})_3$ é aquecido a aproximadamente 1000 °C para desidratar e formar então os cristais de alumina puros, com aspecto arenoso e branco [52].

2.6 Planejamento experimental de Taguchi

O planejamento experimental proposto por Taguchi é um método que envolve o uso de matrizes ortogonais, com intuito de organizar os parâmetros que afetam o processo e os níveis que devem ser variados, o que permite a coleta de dados necessários na determinação de fatores, que mais afetam a qualidade de um produto, ao utilizar uma quantidade mínima de experimentos, e que pode diminuir

assim os recursos necessários e o tempo. Assim, o método permite avaliar como diferentes parâmetros afetam a média e a variância de uma característica de desempenho do processo. Desta forma, a análise da variância sobre os dados coletados poderá ser usada para a seleção de novos parâmetros a fim de otimizar a característica de desempenho [53,54].

Há diversas formas de se analisar os resultados alcançados pelo planejamento de Taguchi, duas delas mediante uma série de gráficos e a outra, mediante a análise da variância. As respostas dadas em forma de gráficos permitem verificar a influência que todos os fatores estudados exercem sobre as médias, a intensidade dessa influência e qual nível influencia positivamente sua resposta. Já a análise da variância, resultante da comparação das médias das respostas do arranjo ortogonal, calculado sobre a soma das respostas para cada nível em cada fator, revela se existe significância nos fatores, o que permite uma validação estatística da interpretação dos gráficos de influência, pois é possível analisar cada fator independentemente para a mesma resposta, bem como qual o nível deste fator que produz o melhor resultado nesta resposta [55,56].

Entre os arranjos previstos pelo planejamento de Taguchi, o que se adapta ao interesse deste trabalho é o arranjo ortogonal L9, que permite trabalhar com 3 fatores e 3 níveis cada. A Tabela 2.6.1 mostra um planejamento genérico com os fatores e seus níveis e a Tabela 2.6.2 apresenta o modelo genérico para o L9, ou seja, que foi utilizado no trabalho, com a variação de 3 fatores em 3 níveis diferentes.

Tabela 2.6.1 - Planejamento genérico (fatores e níveis).

Fator	Nível		
A	1	2	3
B	1	2	3
C	1	2	3

Tabela 2.6.2 - Arranjo ortogonal L9 de Taguchi.

Experimento	A	B	C
1	1	1	1
2	1	2	2
3	1	3	3
4	2	1	2
5	2	2	3
6	2	3	1
7	3	1	3
8	3	2	1
9	3	3	2

2.7 Colágeno

O termo “colágeno” é utilizado para denominar uma família de pelo menos 27 isoformas de proteínas encontradas nos tecidos conjuntivos do corpo, como ossos, tendões, cartilagem, veias, pele, dentes e nos músculos. O colágeno tipo I (colágeno nativo ou tropocolágeno) é o mais abundante e pode ser encontrado na pele, tendões, ligamentos e ossos. A partir do colágeno tipo I são comumente obtidos o colágeno parcialmente hidrolisado (gelatina) e o colágeno hidrolisado. O colágeno é uma proteína pouco solúvel, organizada em fibras resistentes e cada molécula de colágeno é formada por três cadeias polipeptídicas, formadas por cerca de 1000 aminoácidos cada uma, em forma de hélice (Figura 2.7.1). Cada molécula tem cerca de 3000 Å de comprimento e 15 Å de diâmetro [57,58].

O colágeno pode ser obtido de diversas espécies animais (bovinos, suínos, peixes, etc.). No Brasil, a maior parte do colágeno é proveniente dos subprodutos da indústria de carne, em função da elevada produção brasileira de carne para exportação. O colágeno nativo insolúvel é um subproduto do couro de curtume obtido dos resíduos da derme e do tecido subcutâneo, devendo ser pré-tratado antes que possa ser convertido em uma forma adequada para a extração. Esses materiais são previamente submetidos ao tratamento químico para a remoção de gordura e para a eliminação do cálcio. Em seguida, sofrem um aquecimento em água em temperaturas superiores a 45 °C. O pré-tratamento químico irá hidrolisar as ligações não covalentes, de modo a desorganizar a estrutura da proteína, produzindo um adequado inchaço e solubilização do colágeno. O material resultante é submetido à secagem

em estufa a uma temperatura amena e moído. Durante a última etapa, duas frações são geradas de acordo com o tamanho da partícula: o mais fino é classificado como colágeno em pó, enquanto o mais grosso corresponde às fibras de colágeno. O colágeno em sua forma bruta, na forma de fibras ou pó, pode ser submetido à reação de hidrólise, que leva à produção da gelatina e do colágeno hidrolisado. A característica mais importante do colágeno hidrolisado é a sua composição de aminoácidos, que fornece um alto nível de glicina e prolina, dois aminoácidos essenciais para a estabilidade e a regeneração das cartilagens [59,60,61]. Por possuir baixo custo e ótimas propriedades como agente consolidador e manter a rigidez dos corpos cerâmicos depois de emulsificados e nas etapas de secagem, está sendo cada vez mais utilizado na preparação de cerâmicas celulares.

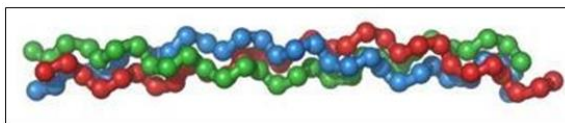


Figura 2.7.1 - Estrutura tridimensional do colágeno [62].

2.8 Referências

- [1] SOUSA, E. DE; DELLÚ JR, M.; PANDOLFELLI, V. C.; ORTEGA, F. S. Produção de cerâmicas celulares por emulsão seguida de gelificação. *Cerâmica*, v. 57, n. 341, p. 38-44, 2011.
- [2] STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics - A review. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, p. 1771-1789, 2006.
- [3] COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 364, n. 1838, p. 109-124, 2006.
- [4] MONTANARO, L.; JORAND, Y.; FANTOZZI, G.; NEGRO, A. Ceramic foams by powder processing. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 18, n. 9, p. 1339-1350, 1998.
- [5] COLOMBO, P.; HELLMANN, J. R. Ceramic foams from preceramic polymers. *Materials Research Innovations*, v. 6, p. 260-272, 2002.

- [6] BAO, X.; NANGREJO, M. R.; EDIRISINGHE, M. J. Preparation of silicon carbide foams using polymeric precursor solutions. *Journal of Materials Science*, v. 35, n. 17, p. 4365-4372, 2000.
- [7] HAUGEN, H.; WILL, J.; KÖHLER, A.; HOPFNER, U.; AIGNER, J.; WINTERMANTEL, E. Ceramic TiO_2 - foams: characterization of a potential scaffold. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 24, p. 661-668, 2004.
- [8] HAN, Y. S.; LI, J. B.; CHEN, Y. J. Fabrication of bimodal porous alumina ceramics. *Materials Research Bulletin*, v. 38, n. 2, p. 373-379, 2003.
- [9] PRABHAKARAN, K.; MELKERI, A.; GOKHALE, N. M.; SHARMA, S. C. Preparation of macroporous alumina ceramics using wheat particles as gelling and pore forming agent. *Ceramics International*, v. 33, n. 1, p. 77-81, 2007.
- [10] FERNÁNDEZ, E.; BENITO, J. M.; PAZOS, C.; COCA, J. Ceramic membrane ultrafiltration of anionic and nonionic surfactant solutions. *Journal of Membrane Science*, v. 246, p. 1-6, 2005.
- [11] MESQUITA, R. M. Desenvolvimento de cerâmicas porosas à base de nitreto de silício. Dissertação de mestrado em ciência na área de tecnologia nuclear-materiais, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.
- [12] DESCAMPS, M.; DUHOO, T.; MONCHAU, F.; LU, J.; HARDOUIN, P.; HORNEZ, J. C.; LERICHE, A. Manufacture of macroporous β -tricalcium phosphate bioceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 28, p. 149-157, 2008.
- [13] GAUCKLER, L. J.; STUDART, A. R.; TERVOORT, E.; GOZENBACH, U. T.; AKARTUNA, I. WO 068127 US, Patent, 2007.
- [14] DU, Z.; BILBAO-MONTAYA, M. P.; BINKS, B. P.; DICKINSON, E.; ETTELAIE, R.; MURRAY, B. S. Outstanding stability of particle-stabilized bubbles. *Langmuir*, v. 19, p. 3106-3108, 2003.
- [15] DICKINSON, E.; ETTELAIE, R.; KOSTAKIS, T.; MURRAY, B. S. Factors controlling the formation and stability of air bubbles stabilized by partially hydrophobic silica nanoparticles. *Langmuir*, v. 20, p. 8517-8525, 2004.
- [16] GONZENBACH, U. T.; STUDART, A. R.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 90, p. 16-22, 2007.
- [17] JANNEY, M. A.; OMATETE, O. O. Method for Moulding Ceramic Powders Using Water-Based Gel Casting, US Patent 5028362, 1991.

- [18] YOUNG, A. C.; OMATETE, O. O.; JANNEY, M. A.; MENCHHOFFER, P. A. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, n. 3, p. 612-618, 1991.
- [19] ORTEGA, F. S.; ROCHA, K. M.; ZAIAT, M.; PANDOLFELLI, V. C. Aplicação de espumas cerâmicas produzidas via gelcasting em biorreator para tratamento anaeróbio de águas residuárias. *Cerâmica*, v. 47, n. 304, p. 199-203, 2001.
- [20] SEPULVEDA, P. Gelcasting foams for porous ceramics. *American Ceramic Society Bulletin*, v. 76, n. 10, p. 61-65, 1997.
- [21] SOUSA, E. DE; RAMBO, C. R.; ORTEGA, F. S.; OLIVEIRA, A. P. N. DE; PANDOLFELLI, V. C. Espumas vítreas do sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ produzidas pelo processo gelcasting. *Cerâmica*, v. 55, p. 157-162, 2009.
- [22] ORTEGA, F. S.; SEPULVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. C. Monomer systems for the gelcasting of foams. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 22, p. 1395-1401, 2002.
- [23] ORTEGA, F. S.; PAIVA, A. E. M.; RODRIGUES, J. A.; PANDOLFELLI, V. C. Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas via “gelcasting”. *Cerâmicas*, v.49, p. 1-5, 2003 (a).
- [24] SHAW, D. J. *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. São Paulo: Edgard Blücher, cap. 4, 1975.
- [25] PORTER, M. R. *Handbook of Surfactants*. 2nd ed. London: Blackie Academic & Professional, cap. 4 e 7, 1994.
- [26] OLIVEIRA, A. G.; SCARPA, M. V.; CORREA, M. A.; CERA, L. F. R.; FORMARIZ, T. P. Microemulsões: estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Química Nova*, v. 27, n. 1, p. 131-138, 2004.
- [27] ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 2nd ed., New York: John Wiley & Sons, cap. 1, 7-8, 1989.
- [28] GANGULI, D.; GANGULI, M. Inorganic particle synthesis via macro - and microemulsions: a micrometer to nanometer landscape. New York: Kluwer Academic, p. 1-69, 2003.
- [29] TADROS, T. Application of rheology for assessment and prediction of the longterm physical stability of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 108-109, p. 227-258, 2004.
- [30] EGGER, H.; MCGRATH, K. M. Aging of oil-in-water emulsions: the role of the oil. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 299, p. 890-899, 2006.
- [31] RUIS, H. G. M.; VAN GRUIJTHUIJSEN, K.; VENEMA, P.; VAN DER LINDEN, E. Transitions in structure in oil-in-water emulsions as

studied by diffusing wave spectroscopy. *Langmuir*, v. 23, p. 1007-1013, 2007.

[32] SAJJADI, S. Nanoemulsion formation by phase inversion emulsification: on the nature of inversion. *Langmuir*, v. 22, p. 5597-5603, 2006.

[33] MORALES, D.; GUTIÉRREZ, J. M.; GARCÍA-CELMA, M. J.; SOLANS, Y. C. A study of the relation between bicontinuous microemulsions and oil/water nanoemulsion formation. *Langmuir*, v. 19, p. 7196-7200, 2003.

[34] ROSEN, M. J. Surfactants and interfacial phenomena. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, cap. 1, p. 7-8, 1989.

[35] Canal do Educador. Estratégias de Ensino, Química, Parafina. Disponível em: <[http://educador.brasile scola.com/estrategias-ensino/parafina.htm](http://educador.brasile escola.com/estrategias-ensino/parafina.htm)>. Acesso em: 26 out. 2014.

[36] COSTA NETO, P. R. Estudos preliminares sobre alterações e purificação do óleo de soja usado em frituras múltiplas. Dissertação de mestrado em Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1993.

[37] FARIA, E. A. DE; LELES, M. I. G.; IONASHIRO, M.; ZUPPA, T. DE O.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por TG/DTG e DTA. *Eclética Química*, v. 27, p. 111-119, 2002.

[38] GONÇALVES, C.; BATISTA, E.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium Data for the System Corn Oil + Oleic Acid + Ethanol + Water at 298.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 47, n. 3, p. 416-420, 2002.

[39] MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais. São Paulo: Varela, p. 150, 1998.

[40] MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L. V.; KUSKOSKI, E. M. Introdução à Ciência de Alimentos. Florianópolis: UFSC, p. 255, 2002.

[41] BATISTA, E.; MONNERAT, S.; KATO, K.; STRAGEVITCH, L.; MEIRELLES, A. J. A. Liquid-Liquid Equilibrium for Systems of Canola Oil, Oleic Acid, and Short-Chain Alcohols. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 44, n. 6, p. 1360-1364, 1999.

[42] FENNEMA, O. R. Química de los alimentos. 2. ed., Zaragoza: Acríbia, Espanha, p. 1258, 2000.

[43] GIESE, J. Fats, Oils, and Fat Replacers. *Food Technology - Especial Report*, v. 50, n. 4, p. 77-84, 1996.

[44] DOBARGANES, M. C.; PÉREZ-CAMINO, M. C.; MÁRQUEZ-RUIZ, G. Determinación de compuestos polares em aceites y grasas de fritura, *Grasas y Aceites*, v. 1, p. 35-38, 1989.

- [45] KOWALSKI, B. Evaluation of the Stability of Some Antioxidants for Fat-Based Foods. *Thermochimica Acta*, Warsaw, v. 177, p. 9-14, 1990.
- [46] JOSEPH-NATHAN, P. Resonancia Magnética Nuclear de Hidrogênio-1 y de Carbono-13. Instituto Politécnico Nacional, México, 1982.
- [47] REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Physicochemical parameters of maize oil in natura and after heating calculated by means of the proteus RMN H1 program. *Ci. Exatas Terra, Ci. Agr. Eng., UEPG, Ponta Grossa*, v. 12, n. 2, p. 31-36, 2006.
- [48] HIDALGO, F. J.; ZAMORA, R. Edible oil analysis by high-resolution nuclear magnetic resonance spectroscopy: recent advances and future perspectives. *Trends in Food Science & Technology*, v. 14, p. 499-506, 2003.
- [49] Ministério de Ciência e Tecnologia (MCT). Programa brasileiro de biocombustíveis-probiodiesel. Disponível em: <<http://www.mct.gov.br>>. Acesso: 13 jun. 2014.
- [50] Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais (ABIOVE). Disponível em: <<http://www.abiove.com.br>>. Acesso em: 9 jun. 2014.
- [51] RICHERSON, DAVID W. Aluminium Industry. In: FREITAG, Douglas W.; RICHERSON, David W. Opportunities for advanced ceramics to meet the needs of the industries of the future. USA, p. 7-14, 1998.
- [52] SAMPAIO, J. A.; ANDRADE, M. C.; DUTRA, A. J. B. Bauxita. In: Rochas & Minerais Industriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.
- [53] TAGUCHI, G.; ELSAYED, E.; HSIANG, T. Engenharia da Qualidade em Sistemas de Produção. São Paulo: McGraw-Hill, 1990.
- [54] KACKAR, R. N. Off-line quality control, parameter design and the Taguchi method. *Journal of Quality Technology*, p. 176-188, 1985.
- [55] LIRA, S. A. Planejamento de Experimentos. Apostila. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- [56] ROY, R. K. Design of Experiment Using Taguchi Approach: 16 Step to Product and Process Improvement, John Wiley & Sons, Inc., Toronto, 2001.
- [57] DAMORADAN, S.; PARKIN, K.; FENNEMA, O. R. Química de Alimentos de Fennema, Porto Alegre: Artmed, p. 900, 2010.
- [58] DEMAN, J. M. Principles of food Chemistry. Aspen: Maryland, p.147-149, 1999.
- [59] NICOLETI, J. F.; TELIS, V. R. N. Viscoelastic and thermal properties of collagen-xanthan gum and collagen-maltodextrin

suspensions during heating and cooling. Food Biophys, v. 4, n. 3, p.135-146, 2009.

[60] WOLF, K. L.; SOBRAL, P. J. A.; TELIS, V. R. N. Physicochemical characterization of collagen fibers and collagen powder for self-composite film production. Food Hydrocoll, v. 23, n. 7, p.1886-94, 2009.

[61] WALRAND, S.; CHIOTELLI, E.; NOIRT, F.; MWEWA, S.; LASSEL, T. Consumption of a functional fermented milk containing collagen hydrolysate improves the concentration of collagen-specific amino acids in plasma. J Agric Food Chem, v. 56, n. 16, p.7790-7795, 2008.

[62] Portal do professor. Proteínas. Disponível em: <<http://portaldoprofessor.mec.gov.br/fichaTecnicaAula.html>>. Acesso em: 09 jan. 2015.

3. METODOLOGIA GERAL

A maior parte do trabalho experimental foi desenvolvida durante o estágio no exterior realizado no Departamento de Engenharia Cerâmica e de Materiais, *Laboratory of Solid Ionics*, Universidade de Aveiro, em Portugal.

3.1 Materiais e métodos

Alumina em pó (CT 3000 SG, Alcoa) com diâmetro médio de partícula (d_{50}) de 0,5 μm e densidade de 3,98 g/cm^3 foi escolhida na preparação das suspensões cerâmicas realizadas neste trabalho.

Ácido poliacrílico de baixa massa molar (320 g/mol), comercialmente disponível como Dolapix PC-67 (Zschimmer & Schwarz) com 10% (v/v) relativamente ao volume de suspensão, foi utilizado como agente dispersante e aditivo. Dispersantes são necessários para evitar a sedimentação rápida das partículas cerâmicas e para possibilitar a preparação de suspensões com uma alta concentração de sólido.

Colágeno em pó (Oxoid LP0008) foi utilizado como agente gelificante e para auxiliar na consolidação das amostras.

Lauril sulfato de sódio ou SLS (Sigma-Aldrich L-6026) foi utilizado como tensoativo aniônico nas cerâmicas porosas realizadas com a parafina, 6% (v/v) relativamente ao volume de emulsão. Para as amostras de cerâmicas porosas realizadas com parafina foi utilizada a parafina em formato de pastilhas (Merck 1.07337.2500).

Para as amostras de cerâmicas celulares realizadas com óleo vegetal foi utilizado óleo de girassol (Auchan) com densidade de 0,92 g/cm^3 .

Todas as amostras das cerâmicas celulares feitas pelo processo de emulsificação foram realizadas a partir de emulsões com um volume total de 30 mL cada, a partir da suspensão cerâmica pronta foi então combinada com diferentes quantidades de parafina, para as cerâmicas porosas feitas a partir de parafina ou de óleo de girassol, para as cerâmicas porosas feitas a partir do óleo de girassol. O processo de emulsificação para todas as amostras foi realizado em banho-maria a 80°C para a dissolução do colágeno e para manter a parafina fundida. Para as amostras com parafina, a emulsificação foi realizada por 10 minutos e para as amostras com óleo, por 5 minutos.

Após o processo de emulsificação, as emulsões resultantes foram vertidas em moldes de polipropileno (emulsões com parafina) ou

acrílico (emulsões com óleo vegetal), de forma a ficar com uma espessura de aproximadamente 1 cm. Foram então submetidas a duas etapas de secagem: a primeira etapa em temperatura ambiente por 24 horas e a segunda por um período de 3 dias, a 50 °C em estufa para as amostras com parafina e à temperatura ambiente para as amostras com óleo vegetal. A sinterização das amostras previamente secas foi então realizada em um forno Termolab com controlador Shimaden FP21, de acordo com o ciclo térmico utilizado que está apresentado na Figura 3.1.1.

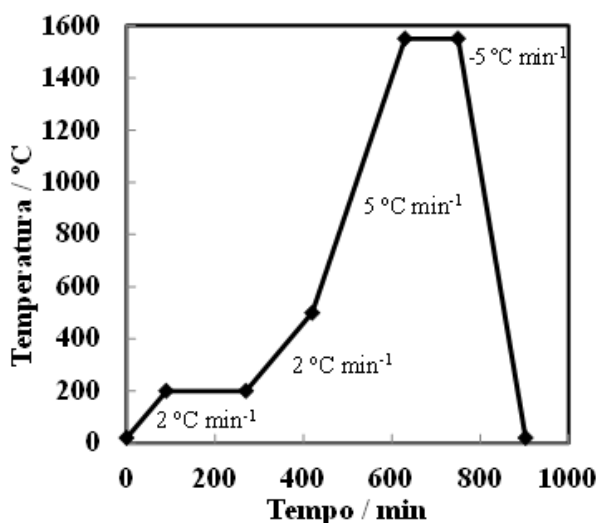


Figura 3.1.1 - Ciclo térmico utilizado na etapa de queima das cerâmicas porosas.

A etapa de sinterização é de extrema importância, pois se a eliminação da fase orgânica não for realizada de forma adequada, poderá comprometer a estabilidade do corpo cerâmico. Desta maneira, a escolha do ciclo térmico utilizado na sinterização das amostras das emulsões cerâmicas, foi realizada para que houvesse uma eliminação lenta dos compostos orgânicos para não prejudicar o esqueleto cerâmico final.

A Figura 3.1.2 apresenta um fluxograma que resume o processo de preparação das cerâmicas porosas realizadas neste trabalho.

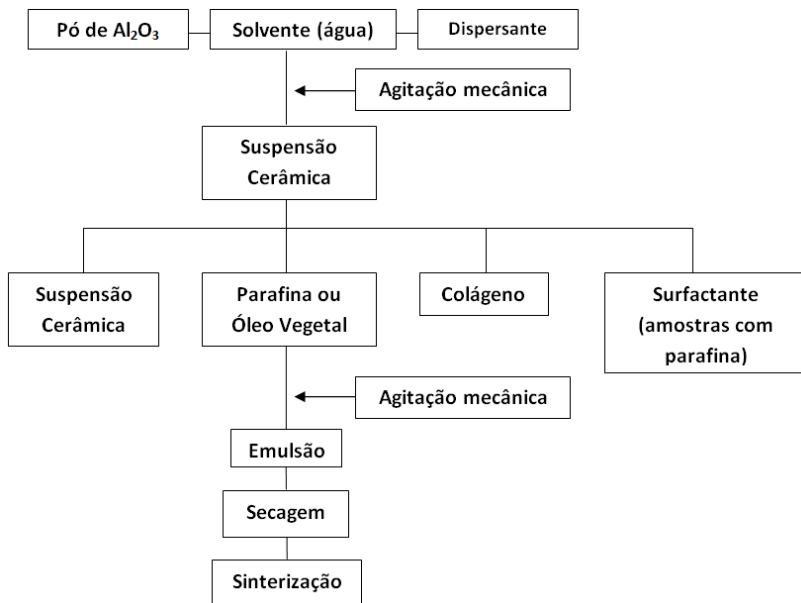


Figura 3.1.2 - Fluxograma de preparação das cerâmicas porosas, via processo de emulsificação.

O trabalho foi realizado com base no delineamento experimental proposto por Taguchi que envolve o uso de matrizes ortogonais para organizar os parâmetros que afetam o processo e os níveis em que eles variam, e reduzir desta forma o número de experimentos necessários.

3.2 Caracterização

A caracterização das emulsões cerâmicas a verde e sinterizadas foi realizada mediante a avaliação de diferentes propriedades com a utilização de várias técnicas, como apresentado na Tabela 3.2.1. Os parâmetros e procedimentos experimentais de cada uma dessas análises estão devidamente detalhados nos respectivos artigos experimentais do capítulo 4.

Tabela 3.2.1 - Caracterização dos materiais e amostras produzidas.

Material	Propriedade	Técnica de caracterização
Emulsão Cerâmica	Comportamento reológico/viscosidade	Reometria com geometria de cilindros concêntricos
Emulsão Cerâmica Sinterizada	Microestrutura	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)
Emulsão Cerâmica Sinterizada	Porosidade	Método Arquimedes
Emulsão Cerâmica Sinterizada	Interconectividade dos poros	Medidas Elétricas por Impedância
Emulsão Cerâmica Sinterizada	Propriedades mecânicas	Resistência à compressão
Emulsão Cerâmica a Verde	Perda de massa/comportamento térmico em função da temperatura	Análise Termogravimétrica (TGA)/ Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)/ Espectrômetro Infravermelho por Transformada de (FTIR)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Rheological behavior of paraffin-alumina emulsions and their microstructural effects

4.1.1 Introduction

The great interest in cellular ceramics has been associated mainly with their specific properties, such as high permeability, high surface area, low mass, low specific heat and low thermal conductivity. These properties are found to be essential for a set of technological applications as filters for molten metals and hot gases, refractory linings for furnaces, catalyst supports, materials for implants in the biomaterials area, etc. [1,2].

Suitability for specific applications depends on total porosity and/or specific surface area, and possibly also on other microstructural features such as cellular size distributions, cellular shape, thickness of cell walls and sizes of interconnecting windows. Cellular ceramics with closed cells are suitable for thermal isolation whereas open cells are needed for filtration and many applications which require permeability to fluids. This variety of properties is very dependent on processing methods and corresponding conditions [3].

There are several processing methods for fabricating cellular ceramics, within the most known are the method of polymer replica of sponges, the method of the sacrificial phase, methods of direct foaming, and gelcasting of foams [4]. Considerable diversity of manufacturing processes allows obtaining materials in a wide range of porosity, since the millimeter to nanometer, and cell size distribution and pore morphology varied [5].

Foams and emulsions are often used in different areas, from cosmetic and food products, to oil recovery and production of material. They are also efficiently used as intermediate in the production of porous materials by emulsification process [6,7]. Foams can be produced either by mechanical frothing or by the injection of gases into ceramic suspensions. In most cases the addition of a surfactant is required to stabilize the presence of bubbles.

Owing to their molecular configuration, surfactants tend to adsorb onto gas-liquid interfaces with a hydrophobic part being expelled from the solvent and a hydrophilic part remaining in contact with the liquid. Emulsions are formed from the component liquids either spontaneously or, more often, by mechanical stirring. They are

stabilized by agents that form films at the surface of the droplets or that impart to them a mechanical stability. The emulsion rheology is important because the process involves casting. In common with other casting operations, very fluid systems are required in order to enable easy filling of small details in molds to allow production of high complexity shapes. The high viscosity characteristics of foamed systems at low shear rates can thus be a critical factor for the production of complex shaped foamed bodies [8].

The evaluation of the rheological properties of suspensions and emulsions is an important step in the cellular ceramic development. Mainly in wet processing, the rheological factor can be a limitation to the employment of determined raw material as well as the deflocculant agent [9].

Microstructural features of cellular ceramics obtained by emulsification of ceramic suspensions are also dependent on the volume ratio of continuous to disperse phases, stirring rate and on viscosity of continuous aqueous suspension. The viscosity of the continuous aqueous suspension can be adjusted by controlled additions of deflocculant and, possibly, consolidation additives. Some of these additives may exert mixed effects as found for collagen with a combination of surfactant and consolidation effects [10].

In this context, this work describes the behavior of alumina suspension in paraffin, collagen, and surfactant to form ceramic emulsions. Particularly, it is aimed to assess the effect of different amounts of deflocculant and collagen on the rheological behavior of the emulsions and their correspondent microstructural features in sintered samples.

4.1.2 Experimental Procedure

Alumina high purity powder CT 3000 SG (Alcoa) was used to prepare aqueous suspensions with 50 vol.% solids. Polyacrylic acid of low molecular weight (320 g/mol) commercially available as Dolapix PC 67 (Zschimmer & Schwarz) was used as dispersant to stabilize suspensions and to adjust the emulsion viscosity. Sodium lauryl sulphate (SLS, Sigma-Aldrich L-6026), with concentration 1 mg/cm³ was used as anionic surfactant (6 vol.% to emulsion volume) which acts between the continuous (aqueous) phase and the dispersed phase (paraffin). Paraffin as tablets (Merck 1.07337.2500) with reported melting temperature of ~58 °C was added to form an emulsion with paraffin:suspension volume ratio of 2:1. Collagen (Oxoid LP0008) was used as gelling agent and to

assist the system consolidation. Emulsification was promoted by mechanical stirring at 1000 or 2000 rpm for 10 min (Table 4.1.1) while maintaining temperature at 80 °C, to avoid solidification of the paraffin. The resulting emulsion was placed in plastic molds with 40 mm diameter and dried slowly for 3 days, at 50 °C, below the melting point of paraffin, to prevent coarsening of the dispersed paraffin droplets during the drying step and inducing gelation system with collagen. The steps of treatment were performed based on previous works [10,11], i.e. 2 °C/min from room temperature until 200 °C, with 3 h of dwell for elimination of paraffin, and then heating at 2 °C/min until 500 °C and 5 °C/min until 1550 °C with 2 h of dwell time to obtain the corresponding cellular ceramics. Samples were cooled at 5 °C/min down to room temperature. Rheological measurements of the emulsions were carried out with a Sheen ERV8 Brookfield viscometer of concentric cylinders. Scanning electron microscopy (SEM – Hitachi SU1510) was used to assess the microstructural features (in fracture surface) as cell size distribution, average cell size, with software Stereology [12]. Porosity (x_t) was measured by the Archimedes method, based on a combination of weight measurements for dried and water impregnated samples.

Table 4.1.1 - Preparation conditions for paraffin emulsified suspensions, and corresponding cell size D and total porosity x_t .

Samples	Stirring Rate [rpm]	Dispersant [vol.%]	Collagen [vol.%]	D [μm]	x_t
V1D0C0	1000	0	0	57.3	0.68
V1D0C5	1000	0	5	16.51	0.69
V1D1C5	1000	3.3	5	17.38	0.72
V1D2C5	1000	6.7	5	17.92	0.74
V2D0C0	2000	0	0	49.95	0.70
V2D0C5	2000	0	5	18.78	0.74
V2D1C5	2000	3.3	5	19.49	0.73
V2D2C5	2000	6.7	5	20.56	0.72

4.1.3 Results and Discussion

Rheological studies were first performed using different dispersant contents to select that one leading to lower viscosity of the emulsion. Figure 4.1.1 shows the effect of collagen concentration on the

viscosity of emulsions with different dispersant loadings. It is possible to observe an increase in viscosity η_c with increase collagen content from 1%, probably combined with decrease in interfacial energy (γ), as indicated by Olijve *et al.* [14]. The rupture of elongated discontinuous droplets should occur when the shear stress $\eta_c \nu_s$ exceeds the interfacial stress $2\gamma/D$, as given by Eq.(A); where ν_s is shear rate [15,16].

$$D \propto \left(\frac{\gamma}{\eta_c \nu_s} \right) \quad (\text{A})$$

The reduction in viscosity observed with increases of dispersant content is caused by low shear stress required for the velocity gradient used, in other words, there is a higher difficulty in agglomerates restructuring that are destroyed with the shear level in the alumina suspension, that is compatible with the function of a dispersant. The viscosity decrease also yields a slight increase in porosity and average cell size reduction as can be observed in Table 4.1.1.

Figure 4.1.2 shows the shear stress versus shear rate for the samples V1D0C0, V2D0C0, V2D0C5 described in Table 4.1.1. A study of the influence of collagen content and stirring rate in the shear rate was performed. The amounts of surfactant and paraffin used in these emulsions are the same as described in experimental procedure.

Collagen promotes an increase in thixotropy (sample V2D0C5) and a higher initial viscosity in the system by forming a particulate structure. This structure breaks when subjected to a shear stress, leading to a less hindered movement and, therefore, to a lower viscosity combined with a higher stirring rate. The rupture and the arrangement of the particles of the system promote differences in the hysteresis curves.

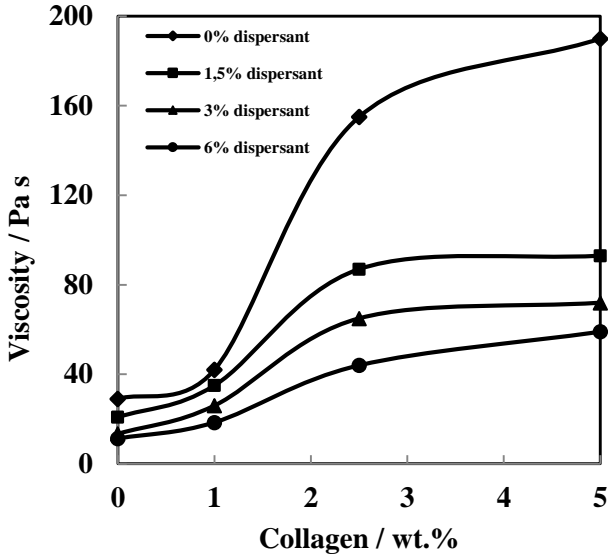


Figure 4.1.1 - Deflocculation curves for paraffin emulsions with different concentrations of collagen and dispersant.

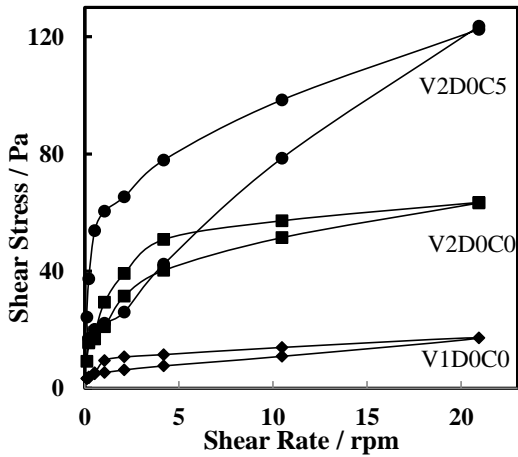


Figure 4.1.2 - Flow curves for the emulsions in the conditions described in Table 4.1.1.

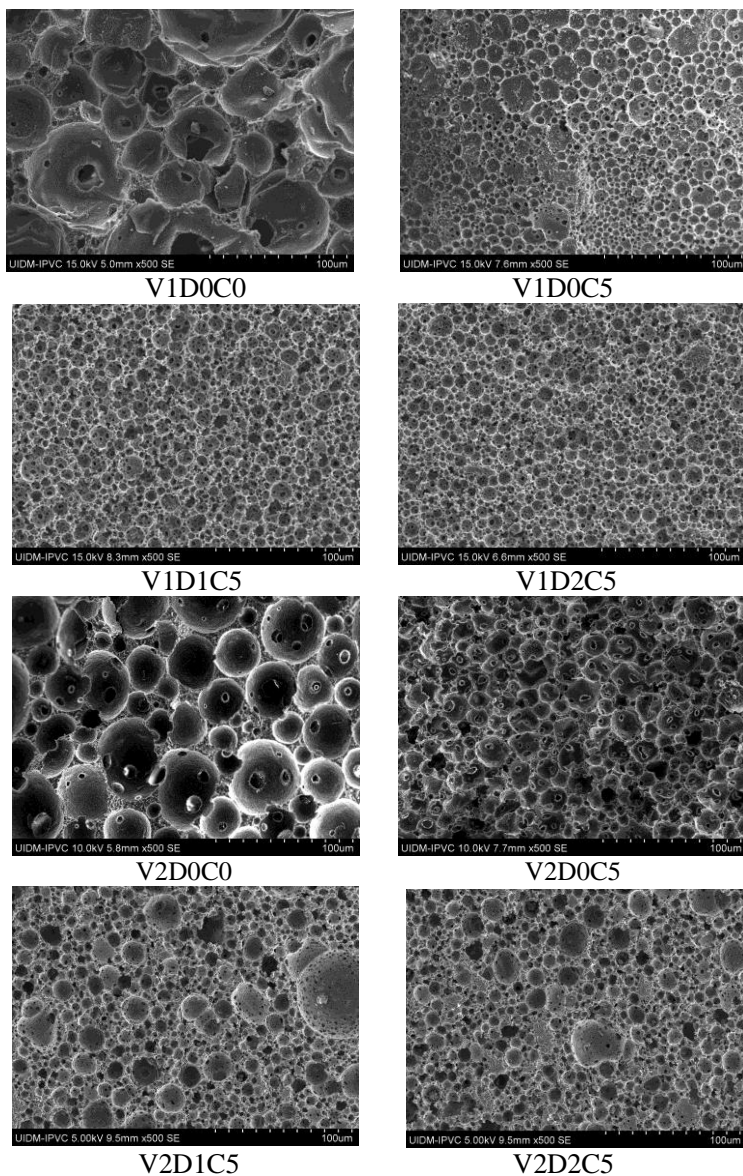


Figure 4.1.3 - SEM micrographs of cellular ceramics obtained with conditions shown in Table 4.1.1, and fired at 1550 °C, for 2 h.

The microstructures of the sintered cellular ceramics are shown in Figure 4.1.3. Results show that adding collagen leads to a decrease in average cell size and creates more interconnected open pores. The pores correspond to sizes of paraffin droplets attained during emulsification. It can be observed through the SEM images that the sample without collagen and stirring rate of 1000 rpm (V1D0C0) has more irregular cells.

The absence of dispersant and collagen promotes coalescence in paraffin droplets (V2D0C0) that occurs when droplets bump into each other and combine to form a larger droplet, so the average droplet size increases, compared to the other samples without dispersant and collagen. Average grain sizes of sintered cellular ceramics are in the order of 1 μm and cellular walls converge to thickness in the same order. Previous solidification of paraffin droplets is important to obtain good replicas of the emulsified system and a stable green ceramic skeleton without risks of collapse by steps of thermal elimination of the paraffin and sintering at high temperatures.

4.1.4 Conclusions

Highly porous cellular ceramics were successfully produced using the emulsification method with paraffin as *pore-forming agent* and collagen to stabilize the continuous phase by gelling. Viscosity of the emulsion can be adjusted by varying the amount of deflocculant and collagen. Collagen assists consolidation of the green ceramic skeleton and is important to decreasing in the cellular cell size by promoting increase in viscosity of the emulsion combined with decrease in interfacial energy. The samples without deflocculant or collagen showed the highest cell sizes (V1D0C0 and V2D0C0), with 57.31 μm and 49.95 μm , respectively. The other samples with deflocculant, collagen or both apart of the stirring rate showed cell sizes in the range 16-20 μm .

4.1.5 References

- [1] P. Sepulveda, J.G.P. Binner, Processing of cellular ceramics by foaming and *in situ* polymerisation of organic monomers. J. Eur. Ceram. Soc. 19 (1999) 2059-2066.
- [2] F.S. Ortega, A.E.M. Paiva, J.A. Rodrigues, V.C. Pandofelli, Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas via “gelcasting”. Cerâmica 49 (2003) 1-5.

- [3] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler, Processing routes to macroporous ceramics - A review. *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 1771-1789.
- [4] H.X. Peng, Z. Fan, J.R.G Evans, J.J.C. Busfield, Microstructure of ceramic foams. *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 807-813.
- [5] E. de Sousa, M. Dellú Jr., V.C. Pandolfelli, F.S. Ortega, Produção de cerâmicas celulares por emulsão seguida de gelificação. *Cerâmica* 57 (2011) 38-44.
- [6] V. Schmitt, F. Leal-Calderon, J. Bibette, Preparation of monodisperse particles and emulsions by controlled shear. *Topics in Current Chemistry*, 227 (2003) 195-215.
- [7] U.T. Gonzenbach, A.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauckler, Stabilization of foams with inorganic colloidal particles. *Langmuir*, 22 (2006) 10983-10988.
- [8] L. Sharifi, S.Ghanbarnezhad, S. Ghofrani, S.H. Mirhosseini, High Porous Alumina Bodies: Production and Properties via Gel-Casting Technique, *Int. J. Adv. Sci. Technol.* 65 (2014) 59-70.
- [9] C.M. Gomes, J.P. dos Reis, J.F. Luiz, A.P.N. de Oliveira, D. Hotza, Deflocculation of triaxial ceramic suspensions using a mixture design approach, *Cerâmica* 51 (2005) 336-342.
- [10] N. Vitorino, J.C.C. Abrantes, J. Frade, Cellular ceramics processed by paraffin emulsified suspensions with collagen consolidation, *Mater. Lett.* 98 (2013) 120-123.
- [11] M.F. Sanches, N. Vitorino, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, J.B. Rodrigues Neto, D. Hotza, Effects of processing parameters on cellular ceramics obtained by paraffin emulsified suspensions. *Ceram. Int.* 40 (2014) 9045-9053.
- [12] J.C.C. Abrantes, *Estereologia. Software package, UIDM/IPVC*, 2001.
- [13] J.H. Olijve, J.B. Bouwstra, F.A. Wolf, M.W.T. Werten, H.W. Wisselink, R.D. Wind. Oil in water emulsion stabilized with recombinant collagen-like material, U.S. Patent 6,645,712 B1. (2003).
- [14] S. Barg, E.G. de Moraes, D. Koch, G. Grathwohl, New cellular ceramics from high alkane phase emulsified suspensions (HAPES). *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2439-46.
- [15] G.I. Taylor, The formation of emulsions in definable fields of flow. *Proc. Roy Soc. London Ser. A.* 146 (1934) (858):501-23.

4.2 Effects of processing parameters on cellular ceramics obtained by paraffin emulsified suspensions

4.2.1 Introduction

Highly porous ceramics, mainly with cellular microstructures, have a wide variety of potential applications due to unique properties such as low density, high permeability, high specific area, low thermal conductivity and high thermal shock resistance, without undue effect on refractoriness or chemical resistance to harsh conditions [1]. Suitability for specific applications depends on total porosity and/or specific surface area, and possibly also on other microstructural features such as cellular size distribution, cellular shape, thickness of cell walls, size of interconnecting windows, as well as the ability to retain sufficient mechanical strength. Cellular ceramics with closed cells are suitable for thermal isolation whereas open cells are needed for filtration and many applications which require permeability to fluids. This variety of properties is highly dependent on processing methods and corresponding conditions [2].

Processing may also determine cost, reproducibility of microstructural features, related properties, and environmental impact. Processing is, thus, a key factor for increasing the relevance and applicability of cellular ceramics in many technological fields [3-7], and highly porous ceramics have been prepared with average grain sizes from the micrometre to the millimetre range [2,8]. Changes in specific area were also achieved with a variety of pore formers [2,7,9] dispersed in the continuous green ceramic matrix. Representative examples of pore formers are polymeric spheres, fibres, natural seeds, starch, and carbon black [7,10], that are eliminated under controlled heat treatment. Combinations of different pore formers can also be used for gradient materials [2,11].

Microstructural characteristics of highly porous cellular ceramics can be adjusted by replication, based on geometric characteristics of pore formers, as well as foaming [12,13], gelcasting [14], emulsification of ceramics suspensions with volatile alkanes [15] or melted paraffin [16]. Replication methods were reported by different authors, often based on impregnation of a polymeric sponge (typically polyurethane) with ceramic suspension [7,17,18]. The organic sponge is eliminated by heating at low rate, usually $< 1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, to ensure slow decomposition of the polymeric support, and to allow the escape of huge volumes of resulting gases, without undue stresses and risks of flaws or

collapse of the green cellular ceramics [19]. High surface area combined with high permeability may be key requirements for important applications, such as catalysis [20].

Direct foaming is based on incorporation of bubbles and consolidation of the foamed system, followed by high temperature sintering [2,7], to yield cellular ceramics with closed or open cells, without excessive impact on mechanical strength. Windows connecting the open cells are needed to adjust the permeability of resulting cellular ceramics to fluids. Foaming can be performed by injection of a suitable gas, or addition of a volatile liquid as a bubble former.

Processing methods based on emulsification are highly dependent on interfacial energy between the immiscible components of the emulsified system, which cause thermodynamic instability. Thus, tensioactive agents such as surfactants, proteins, or other anfifilic additives are used to suppress the interfacial energy [17,21,22]. The hydrophilic:lipofilic ratio must be high to ensure that the ceramic suspension forms the continuous phase, as for oil in water emulsions [23].

Microstructural features of cellular ceramics obtained by emulsification of ceramic suspensions are also dependent on the volume ratio of continuous to disperse phases, stirring rate and on viscosity of continuous aqueous suspension [13,24], as predicted for the relevant conditions leading to rupture of the elongated discontinuous droplets. When the interfacial stress $2\gamma / D$ becomes smaller than shear stress $\eta_c \nu_s$ [15], where γ is the interfacial energy, D is the droplet size, ν_s is the shear rate, and η_c is the viscosity of the continuous phase, i.e., the ceramic suspension; this yields:

$$D \propto \frac{\gamma}{\eta_c \nu_s} \quad (1)$$

Viscosity of the continuous aqueous suspension can be adjusted by controlling several factors, with emphasis on addition of dispersing agents, consolidation additives, and solid load. Collagen may exert a combination of tensioactive and consolidation effects [24]. Solids loading is most likely to affect mainly the viscosity of ceramic suspensions, as described by the classical Krieger-Dougherty equation [25]:

$$\eta_r = (1 - \phi / \phi_m)^{-n} \quad (2)$$

where η_r is relative viscosity, ϕ is the volume fraction of solids, and ϕ_m and n are fitting parameters. The critical solids loading parameter ϕ_m is relatively high in alumina suspensions, i.e., in the order of 0.61 [25].

Solids loading may also affect subsequent steps of drying and elimination of the organic phase in the early stages of heat treatment. These steps must be controlled to avoid risks of collapse on heating the resulting green cellular ceramic ceramics.

The stability of emulsified or foamed suspensions may be significantly different from the corresponding oil in water emulsion, mainly if one considers the effects of nanometric powders or colloidal particles adsorbing at liquid/gas or liquid/liquid interfaces [26,27], with impact on interfacial energy [28,29]. For example, a very high energy of attachment of particles at liquid-gas interfaces (relative to thermal energy kT) may yield irreversible adsorption [30].

Mechanical stirring is most commonly used to obtain emulsified ceramic suspensions, and there is clear evidence that droplet size decreases with an increase in stirring rate [15,24], as predicted by Eq.(1). However, the emulsified suspensions may become unstable for excessive stirring rates.

Ultrasonic emulsification may also be considered to lower oil droplet sizes [31], and to minimize the incorporation of air bubbles, or to promote degassing. Sonication is easily implemented in an ultrasound bath or by inserting a transducer sonotrope in the emulsion, mainly for small emulsion volumes, to ensure uniformity at short distances from the sonotrope. Ultrasonic effects may combine an initial disruption of relatively large droplets (in the order of 0.1 mm), due to instable waves acting at the water-oil interface [32], and disruption into much finer droplets by cavitation in the continuous aqueous phase [33].

Emulsions obtained by sonication still show the expected effects of viscosity and interfacial energy on droplet size [34], and oil droplet size is expected to decrease with increasing ultrasound input energy, i.e., increasing power or increasing sonication time. However, this trend may be reverted with excessive input energy [33]. The input energy may be insufficient to counter the effects of coalescence mainly when high volume fractions of the dispersed oil phase are used. In addition, instable interfacial waves may not function on very viscous media, thus requiring an initial stage of pre-mixing. This may be the case for emulsified suspensions with very high solids loadings or when adding consolidating agents, such as collagen.

In a previous work [16] one assessed the roles of addition of collagen and different contents of defloculant to change viscosity. The main objective of the present work is, to explore other factors such as paraffin:suspension volume ratio (p) and solids loading (s), for their expected effects on viscosity ratio with direct impact on cell size (Eq.(1)), combined with additional effects of sonication time, to assess if increasing energy contributes to decrease droplet sizes, and also to changes in heating rate during the initial stage of heat treatment, when elimination of paraffin may still exert changes in the green ceramic bodies. However, one should seek a suitable planning to assess the contributions of these factors, without excessive experimental effort. The Taguchi method meets this requirement of a systematic approach for experimental optimization to seek enhanced quality with a minimum number of experiments [35,36]. The method is based on designed orthogonal arrays to evaluate the relative impact of two or more variables on characteristics of a particular product or process.

4.2.2 Materials and methods

A Taguchi plan was used to study the ability to adjust microstructural characteristics of cellular ceramics, by varying the solids loading of alumina suspension, paraffin:suspension ratio, ultrasound stirring time and heating rate in the initial stage of heat treatment, as shown in Table 4.2.1.

Alumina powder (Alcoa CT3000) was used to prepare aqueous suspensions with different values of solids loading (40, 50 or 60 vol%), and Dolapix PC-67 was used as dispersion agent to stabilize the suspension and to adjust its viscosity close to 0.5 Pa·s, measured by a Sheen ERV8 Brookfield viscometer. These ceramic suspensions were combined with paraffin (Merck 1.07337.2500) to obtain emulsions with paraffin:suspension volume ratios of 1:1, 1.5:1 or 2:1, at about 80 °C, i.e., at temperatures between the melting point of paraffin (\approx 58 °C) and the boiling point of water. The alumina suspension was added to previously melted paraffin, while stirring at about 250 rpm, followed by addition of a solution of sodium lauryl sulphate (Sigma-Aldrich L-6026), with concentration 1 mg cm⁻³, and volume corresponding to 6 vol% emulsion. Collagen (Oxoid LP0008) was also added as a shape stabilizer for the alumina suspension (5% relative to water volume). The mechanical stirring rate was then increased to 1000 rpm, for 10 min, prior to sonication in ultrasound bath (Bandelin SONOREX SUPER RK 510 H) at 80 °C for 10, 20 and 30 min.

Table 4.2.1 - Taguchi plan for the effects of sonication time (t), volume fraction of solids in the alumina suspensions (ϕ), paraffin:suspension volume ratio (p), and heating rate in the initial stage of heat treatment ($r=dT/dt$) on cellular cavity size D , total porosity (x), closed porosity (x_c), and constriction factor f_c of resulting cellular ceramics.

Sample	Preparation				Results			
	t / min	ϕ	p	$r / \text{K min}^{-1}$	$D / \mu\text{m}$	x_c	x	f_c
E1	10	0.40	1	1	25.6	0.03	0.67	0.009
E2	10	0.50	1.5	2	16.6	0.03	0.65	0.016
E3	10	0.60	2	5	18.3	0.01	0.69	0.009
E4	20	0.40	1.5	5	24.6	0.01	0.65	0.008
E5	20	0.50	2	1	25.6	0.02	0.71	0.012
E6	20	0.60	1	2	15.9	0.03	0.58	0.044
E7	30	0.40	2	2	15.0	0.01	0.75	0.027
E8	30	0.50	1	5	8.9	0.03	0.57	0.103
E9	30	0.60	1.5	1	17.7	0.02	0.55	0.047
E2b	10	0.50	1.5	(*)	15.4	0.04	0.65	-

The resulting emulsions were then naturally cooled down to room temperature, and maintained in a refrigerator at about 6 °C for 24 h; this halts the coarsening of paraffin droplets by solidification, and induces gelling of the aqueous ceramic suspension containing collagen. Drying of the green ceramic phase was performed for 3 days, in an oven at about 50 °C, i.e., still below the melting temperature of paraffin, to prevent coarsening of paraffin droplets.

Different heating rates (1, 2 or 5 K min⁻¹) were used in the initial stage of heat treatment, to assess potential microstructural changes induced by the rate of elimination of liquid paraffin from the previously consolidated and dried samples. The green ceramic bodies were then heated in air with different heating rates (1, 2 or 5 K min⁻¹) until 200 °C, followed by a 3 h plateau at 200 °C for elimination of paraffin, and then heating at 5 K min⁻¹ until 1550 °C with 2 h sintering plateau, to obtain the corresponding cellular ceramics. A different heat treatment was used for some additional samples with heating at 1 K min⁻¹ for up to 500 °C, without intermediate plateau, then heating at 5 K min⁻¹ from 500 °C up to 1550 °C, and sintering for 2 hours.

Cellular ceramics were characterized by scanning electron microscopy (SEM - Hitachi SU1510), to inspect relevant microstructural features such as cellular sizes and windows connecting individual cells (Figure 4.2.1). SEM microstructures were also used to evaluate cell size distribution and average cell size, using suitable software for stereological analysis [37]. Total porosity (x) was measured by the

Archimedes method, based on a combination of weight measurements for dried samples (wt_1), and water impregnated samples, without impulsion (wt_2) and with impulsion (wt_3):

$$x = 1 - \left(\frac{\rho_w}{\rho_{th}} \right) \left(\frac{wt_1}{wt_2 - wt_3} \right) \quad (3)$$

where ρ_w is the density of water, and $\rho_{th}=3.98 \text{ g cm}^{-3}$ is the theoretical density of alumina, obtained on combining the molecular weight with unit cell volume, determined by X-Ray diffraction (Bruker D8 Advance DaVinci). The Archimedes method also allows one to distinguish the fraction of open porosity:

$$x_c = x - \left(\frac{wt_2 - wt_1}{wt_2 - wt_3} \right) = 1 - \left(\frac{\rho_w}{\rho_{th}} \right) \left(\frac{wt_1}{wt_2 - wt_3} \right) - \left(\frac{wt_2 - wt_1}{wt_2 - wt_3} \right) \quad (4)$$

Percolation of transport properties in the cellular ceramics was assessed by electrical measurements after impregnating the cellular ceramics with conducting collagen solution (gelatin), as described elsewhere [24]. Collagen was added to water in 5:100 collagen:water weight ratio, and heated under boiling for 10 min. The cellular ceramic samples were then immersed in the boiling collagen solution and impregnated for 1 h, and subsequently cooled to 5 °C and kept at this temperature for 24 h to promote gelling. Aluminium foil electrodes were used for electrical measurements performed with an impedance bridge HP4284A, with frequency range 20-10⁶ Hz. The frequency dependent spectra allowed one to de-convolute the impedance contributions ascribed to true bulk properties and electrode processes. On combining the electrical response of the impregnated cellular ceramics with the measured resistivity of gelatine (ρ_{gel}) one then obtained the constriction factor:

$$f_c \approx x_o \frac{AR_{comp}}{L\rho_{gel}} \quad (5)$$

where the R_{comp} is the resistance of alumina-gelatine composite, $\rho_{gel}=15.4 \text{ } \Omega \text{ m}$ is the resistivity of gelatine, x_o is open porosity, and A / L is the geometric area:thickness ratio.

Compressive strength testing (*Lloyd LR30K*) was performed using prismatic samples with length:width ratio of 2:1, under cross head speed of 15 mm min^{-1} , using about 10 samples per series.

4.2.3 Results and Discussion

Microstructural characterization

SEM microstructures of the sintered cellular ceramics (Figures 4.2.1 and 4.2.2) show well defined cells. Cell walls are relatively thin, with thickness down to about $1 \text{ }\mu\text{m}$ (Figure 4.2.2). These results show significant difference in average cell size, with a minimum average grain size for sample E8. Cell size distributions (Figure 4.2.3) also allowed evaluation of the corresponding average grain size (see Table 4.2.1).

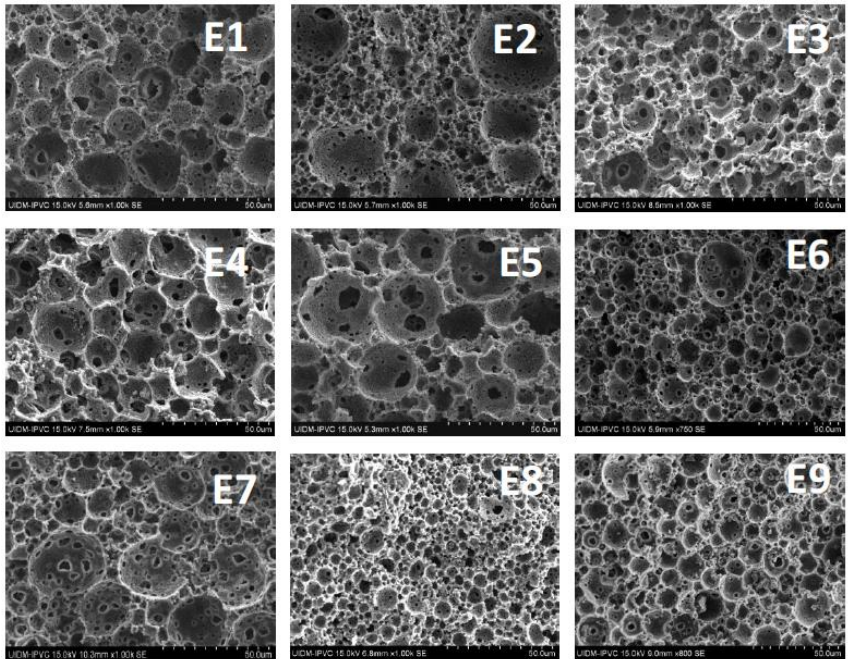


Figure 4.2.1 - SEM microstructures of cellular ceramics obtained with conditions shown in Table 4.2.1 (scale markers $50 \text{ }\mu\text{m}$).

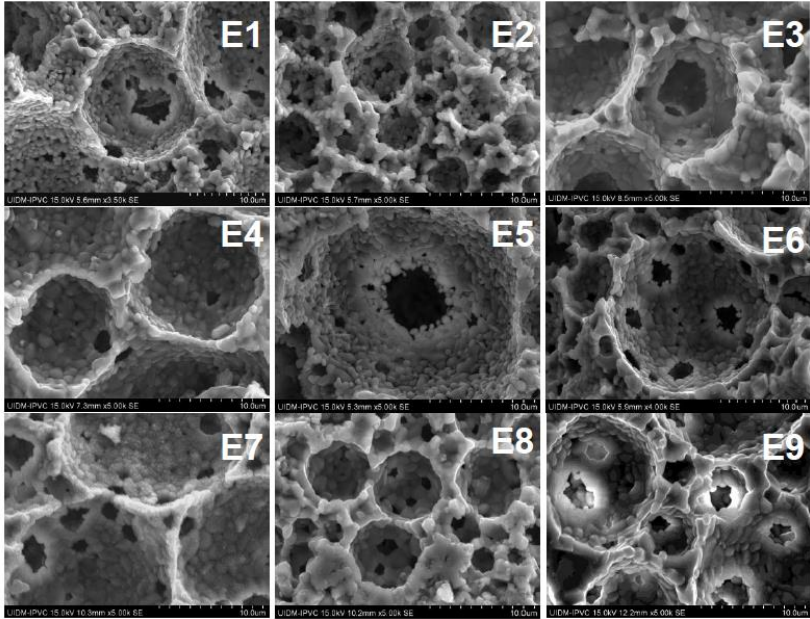


Figure 4.2.2 - SEM microstructures of cellular ceramics at higher magnification. The numbers indicate the experimental conditions shown in Table 4.2.1 (scale markers 10 μm).

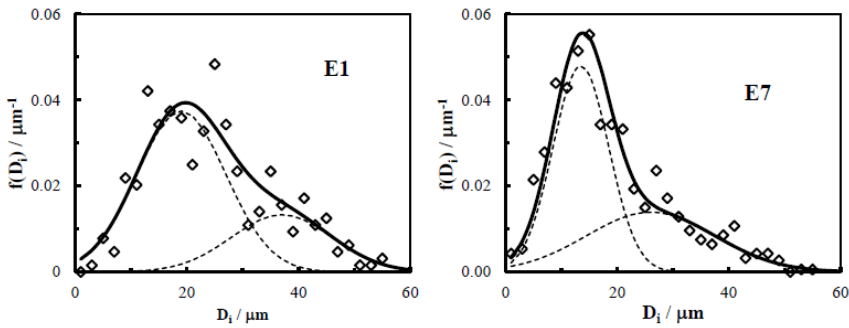


Figure 4.2.3 - Cell size distributions for samples E1 and E7.

Figure 4.2.3 also shows that reasonable fitting often corresponds to at least two superimposed normal distributions; this suggests corresponding bimodal distributions of paraffin droplets in the emulsified precursor suspensions. Note that oil in water emulsions often show correlation between a viscosity minimum and bimodal distributions of fine and coarse oil droplets [38]. One may assume a similar self-organization of nearly bimodal distributions of paraffin droplet sizes, promoted by its contribution to shear thinning under relatively high stirring rate.

Since cellular cavities are replicas of paraffin droplets, these are expected to be dependent on processing parameters, i.e., sonication time (t), solids load (s), paraffin to suspension volume ratio (p) and heating rate (r), as indicated by the Taguchi plan in Table 4.2.1.

The relative impact of every relevant factor on cell size is shown in Figure 4.2.4; this is based on the common approach of averaging the results obtained for experiments with a given factor i , set to its level j , such as the average cell size $\bar{D}_{fj1} = (D_1 + D_2 + D_3)/3$ for sonication time ($i=1$) at its lowest level ($j=1$), or $\bar{D}_{f32} = (D_2 + D_4 + D_9)/3$ for paraffin:suspension ratio ($i=3$) at intermediate level ($j=2$). This analysis shows that cell size decreases with increasing sonication time ($\approx 34\%$), increasing solids loading ($\approx 24\%$) and increasing heating rate ($\approx 31\%$), whereas increasing paraffin:suspension ratio causes an increase in cell size ($\approx 15\%$).

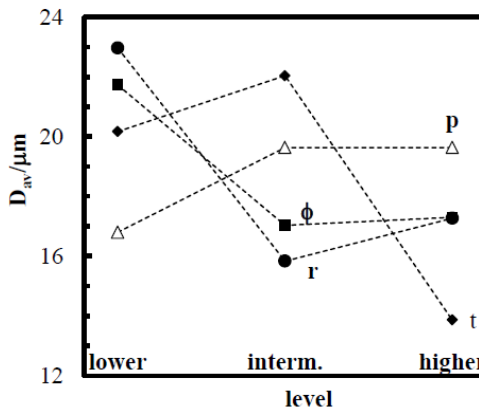


Figure 4.2.4 - Relative effects on average cell size ascribed to sonication time (t), solid load (ϕ), paraffin:suspension ratio (p) and heating rate (r).

However, the trends obtained on averaging results for factor i and level j (Figure 4.2.4) do not account for complex interactions between the different factors. Note that the L9 Taguchi plan is not based on independent changes of a single parameter, in order to study the effects of different factors with rather low numbers of experiments. Therefore, one considered an alternative multivariable least square analysis based on a generic power law dependence:

$$D \propto t^\alpha (1-\phi)^\beta p^\gamma r^\delta \quad (6)$$

where α , β , γ and δ are fitting parameters; this may account for combined effects of solid load and paraffin:suspension ratio on viscosity ratio (Eqs. (1) and (2)), with expected additional effects of sonication time on droplet size. One also considered prospective microstructural changes induced by elimination of the paraffin phase from the green ceramic bodies, during the earliest stage of heating. On converting the power law dependence in Eq.(6), to log-log scales one obtains:

$$\log(D) = \log(D_o) + \alpha \log(t) + \beta \log(1-\phi) + \lambda \log(p) + \delta \log(r) \quad (7)$$

Eq.(7) allows a facile evaluation of the relative contributions of each factor, by applying a multivariable least square method [17] to obtain the relevant coefficients α , β , γ and δ ; this is based on differentiation of:

$$\varepsilon = \sum_i [\log(D_i) - \log(D_o) - \alpha \log(t_i) - \beta \log(1-\phi_i) - \lambda \log(p_i) - \delta \log(r_i)]^2 \quad (8)$$

with:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \alpha} = 0; \frac{\partial \varepsilon}{\partial \beta} = 0; \frac{\partial \varepsilon}{\partial \lambda} = 0; \frac{\partial \varepsilon}{\partial \delta} = 0; \quad (9)$$

These conditions yield the corresponding values of fitting parameters and on inserting in Eq.(6) one obtained:

$$D = 31 \frac{(1-\phi)^{0.46} p^{0.34}}{(t/t_1)^{0.31} (r/r_1)^{0.21}} \mu m \quad (10)$$

where $\phi=0.4$, $t_I=10$ min and $r_I=1$ K min⁻¹ are the lowest levels of these factors (see Table 4.2.1). These coefficients contribute to changes in cell size by about -29%; -17%, +29% and -28% on increasing the sonication time (t), the fraction of solids in the suspension (ϕ), paraffin:suspension ratio (p) and heating rate (r) from the lowest to highest levels of those factors. These relative changes obtained by least square multivariable fitting differ significantly from those extracted from averaged results (Figure 4.2.4). The greatest difference is for the impact of paraffin:suspension ratio which was clearly underestimated on considering the averages \overline{D}_{f31} , \overline{D}_{f32} and \overline{D}_{f33} .

The effects of solids loading on cell size are in concordance with Eqs. (1) and (2). Note that the ceramic suspension is the continuous phase and its viscosity increases with solids loading (Eq.(2)). The corresponding increase in viscosity ratio is likely to lower the paraffin droplet size (Eq.(1)), yielding the corresponding decrease in cell size of the resulting cellular ceramics. Note also that changes in paraffin droplet size are halted by lowering the temperature of the emulsified system below the melting point of the paraffin phase, before consolidation of the continuous green ceramic phase.

The paraffin:suspension volume ratio is expected to cause increase in paraffin droplet size, as reported for oil in water emulsions [39]; this explains the corresponding increase in cell size of resulting cellular ceramics. Reversal of this trend is only expected when the aqueous medium become the major phase [39]; this is out of the range shown in Table 4.2.1.

The expected effect of sonification is also confirmed. It may contribute to overcome the interfacial energy, thus reducing the droplet size, with corresponding effects on cell size of resulting porous ceramics. In addition, sonication may contribute to degassing.

Porosity and cell interconnectivity

The porosity is also dependent on processing conditions as shown in Table 4.2.1, and Figure 4.2.5 shows relative contributions ascribed to changes in sonication time (t), solids loading (f), paraffin:suspension ratio (p) and heating rate (r) based on averaging results, as described above; this indicates a prevailing effect of paraffin:suspension ratio, with 17% increase on changing from the lowest to highest level of p , and opposite trends on increasing the solids

loading (-12%) and sonication time (-8%). The effect of heating rate seem rather marginal (-1%).

One also re-analyzed the effects of relevant factors (t , ϕ , p and r) on porosity by least square multivariable fitting. In this case, one expects a nearly linear increase with the paraffin content and, probably, a decrease with increasing solid load in the precursor suspension. The effects of sonication time and heating rate are somewhat difficult to predict, except possibly for a contribution of sonication time to eliminate air bubbles. Therefore, one assumed linear contributions for multivariable least square fitting, as follows:

$$x = x_o + \alpha t_i + \beta \phi_i + \lambda p_i + \delta r_i \quad (11)$$

where index 1 denotes the lowest level of the relevant factors shown in Table 4.2.1, and multivariable least square fitting [17], yielded:

$$x = 0.748 - 0.025(t_i / t_1) - 0.404\phi_i + 0.108p_i - 0.0025(r_i / r_1) \quad (12)$$

with $t_1=10$ min and $r_1=1$ K min⁻¹. Fitting parameters are consistent with the expected effects, and correspond to changes in the fraction of total porosity $\Delta x = -0.050$; -0.081 ; $+0.108$ and -0.010 on changing from the lowest to highest levels of sonication time, solids loading, paraffin:suspension ratio and heating rate respectively; this confirms the trends in Figure 4.2.5 and refines the estimated effects of these factors.

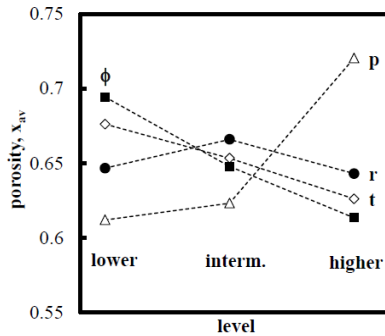


Figure 4.2.5 - Relative effects on fraction of total porosity ascribed to sonication time (t), solid load (ϕ), paraffin:suspension ratio (p) and heating rate (r).

The fraction of closed porosity is low in every sample (Table 4.2.1), which is consistent with SEM evidence that most cells are interconnected by windows, as shown in Figure 4.2.2. Also note differences in window sizes, and multiple windows for some cases. However, these results are insufficient to obtain a 3D evaluation of interconnectivity in cellular monoliths, and corresponding minimization of constrictions if one seeks high permeability to gases or liquid. Therefore, one used a relatively simple method to evaluate the constriction factor based on electrical characterization after impregnation with slightly conducting gelatin, as described in Section 2 (Eq.(5)). The corresponding results are included in Table 4.2.1.

Though it might be difficult to propose the relevant trends for effects of processing conditions on the constriction factor, one may assume that constrictions decrease with increasing porosity, and also decrease with increasing cell size. Note that the size of windows tends to increase with cell size (Figure 4.2.2). Therefore, one assumed a generic dependence:

$$f_c \propto D^{-\alpha} x^{-\beta} \quad (13)$$

and in log-log scales

$$\log(f_c) = Ct - \alpha \log(D) - \beta \log(x) \quad (14)$$

and the relevant coefficients were, again, determined by multivariable least square fitting; this yields:

$$f_c = (D/11.95 \mu m)^{-1.81} x^{-3.40} \quad (15)$$

thus confirming the strong dependence on porosity and also the dependence on cell size. The quality of fitting can be confirmed on comparing the experimental results with the fitting (Figure 4.2.6). In addition, it is worth mentioning that these power law exponents are close to -2 for the effect of cell size, and -3 for porosity, suggesting an analogous situation to the pressure drop in fluid flow through fluidized beds [40].

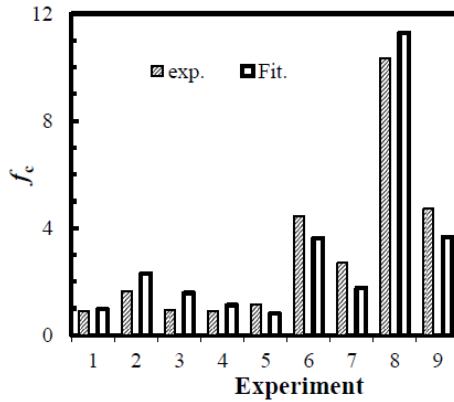


Figure 4.2.6 - Comparison between experimental results of constriction factor (Table 4.2.1) and fitting based on the assumed dependence on porosity and average cell size (Eq.(13)).

Compressive strength

Sufficient mechanical strength is also a common requirement for prospective applications of highly porous cellular ceramics. Thus, two sets of representative samples were prepared for compressive strength testing. The first set of samples was obtained according to the preparation conditions of the E2 experiment of Taguchi planning (Table 4.2.1), with heating rate 2 K min^{-1} until $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, a 3 h plateau at this temperature, for elimination of paraffin, and then heating at 5 K min^{-1} up to $1550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, and a 2 h sintering plateau. A second set of samples (E2b) was prepared for identical conditions of ultrasonic stirring, solids loading and paraffin:suspension ratio, except for the early stages of heating; this was performed at 1 K min^{-1} , from room temperature up to $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, without any intermediate plateau, and then further heating at 5 K/min until the upper temperature of $1550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, with the 2h sintering plateau. The corresponding compressive strength results (Figure 4.2.7) are within the range reported for cellular ceramics [41-48], as shown in Table 4.2.2. However, the average results for series E2b (46 MPa) are clearly higher than for series E2 (24 MPa), most probably due to microstructural differences, as found on comparing the SEM microstructures in Figure 4.2.8 (for E2b) and corresponding SEM microstructures for E2 (Figures 4.2.1 and 4.2.2). Note that samples E2

show a greater tendency for nearly bimodal cell size distributions, compared to E2b. Other examples of the Taguchi plan show similar asymmetries in cell size distributions, as shown in Figure 4.2.3. Differences in strut:cell size ratio may contribute to the highly enhanced compressive strength of E2b samples, as emphasized in the literature [15, 41]. Other differences in average cell size and porosity are rather low (Table 4.2.1), and much smaller than the wide ranges reported in the literature, and summarized in Table 4.2.2.

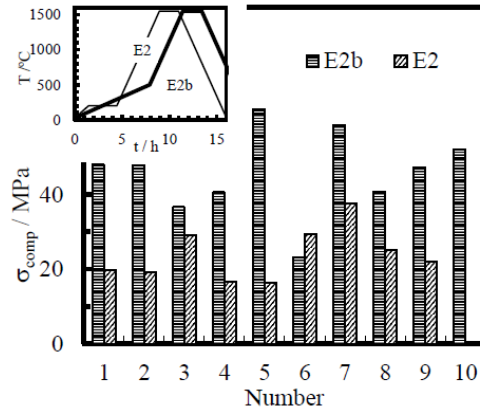


Figure 4.2.7 - Compressive strength of samples E2 and E2b (Table 4.2.1). The relevant differences in heat schedule are also inserted.

Though conditions of emulsification are likely to play major effects on microstructural features with impact on mechanical properties, the differences between E2 and E2b samples suggest that early stages of heat treatment play a crucial role, possibly by a combination of slow losses and coarsening of paraffin droplets at relatively low temperatures (200 °C). Therefore, additional work is in progress to revise the specific effects of heat treatment during the stage of elimination of paraffin, as suggested by important differences between samples E2 and E2b.

Table 4.2.2 - Sintering conditions and correspondent porosity, cell diameter and compressive mechanical strength of alumina porous materials prepared from suspensions with different solid load and fired under different sintering conditions.

Solid load % vol	Sintering conditions	% x	D/ μ m	Compressive strength/MPa	Ref.
35-55	1600 °C/3h	10-64	2-10	2-48	[42]
62.5	-	-	-	3.5-29.4	[43]
55	1575 °C/2h	85.7	375	4.01	[44]
		88.2	482	5.23	
		89.9	529	8.11	
50	1575 °C/2h	45-95	10-300	\leq 16	[45]
20	1650 °C/2h	92-95	+/- 150	0.4-1	[46]
65	1400 °C	55	-	15	[47]
	1500 °C	51	-	29	
	1600 °C	48	-	35	
	1700 °C	46	2	49	
60	1400 °C	60	-	14	
	1500 °C	57	-	27	
	1600 °C	55	-	33	
	1700 °C	53	2.5	40	
55	1400 °C	64	-	9	
	1500 °C	60	-	19	
	1600 °C	58	-	28	
	1700 °C	56	4	37	
40-50	1550 °C/3h	93	30-300	26	[48]

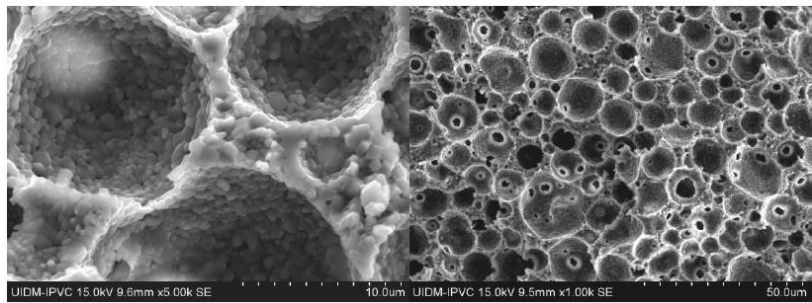


Figure 4.2.8 - SEM microstructures of sample E2b prepared as shown in Table 4.2.1, with details of firing conditions inserted in Figure 4.2.7.

4.2.4 Conclusions

Taguchi planning has been used to study combined effects of several processing parameters on microstructural characteristics of cellular ceramics obtained by emulsification of ceramic suspensions with melted paraffin. This has included effects of some of the most plausible factors, i.e., solids loading in the suspension and paraffin:suspension ratio in the emulsified system, and less obvious factors such as the contribution of ultrasonic stirring during the final stage of emulsification, and the heating rate during the earliest stage of subsequent heat treatment, when paraffin droplets are eliminated from previously consolidated green ceramics.

The relative contributions of these factors have been estimated on assuming simple empirical relations, based on trends reported for oil in water emulsions or emulsified suspensions. These empirical trends have been used to fit the experimental data, and the corresponding fitting parameters confirmed that solids loading, sonication time and heating rate contribute to lower the average cell sizes. Increasing contents of paraffin yield an increase in cell size. The strongest effects on porosity are exerted by the paraffin:suspension ratio, as the major contribution to increase porosity, and solids loading, which, conversely, lowers porosity of the resulting cellular ceramics. The relevance of other parameters is rather marginal. One also found representative power law dependence of a suitable constriction factor on porosity and average cell size. However, the initial stage of the heating schedule exerts a major effect on the mechanical strength, mainly because it may determine important microstructural changes such as the extent of bimodal cell size distributions.

4.2.5 References

- [1] W. Acchar, E.G. Ramalho, F.B.M. Souza, W.L. Torquato, V.P. Rodrigues, M.D.M. Innocentini, Characterization of cellular ceramics for high-temperature applications, *Journal of Materials Science* 43 (19) (2008) 6556-6561.
- [2] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler, Processing routes to macroporous ceramics: A review, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (6) (2006) 1771-1789.

- [3] I.Y. Guzman, Certain principles of formation of porous ceramic structures. Properties and applications (a review), *Glass and Ceramics* 60 (9-10) (2003) 280-283.
- [4] L. Sheppard, Porous ceramics: Processing and applications, in: *International Forum for Materials Engineering*, Sanjo Tsubame (IFMEST), 1992, pp. 3-23.
- [5] A. Kelly, Why engineer porous materials?, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 364 (1838) (2006) 5-14.
- [6] I. Nettleship, Applications of Porous Ceramics, *Key Engineering Materials* 122-124 (1996) 305-324.
- [7] P. Colombo, Conventional and novel processing methods for cellular ceramics, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Sciences* 364 (1838) (2006) 109-124.
- [8] P. Colombo, J.R. Hellmann, Ceramic foams from preceramic polymers, *Materials Research Innovations* 6 (5-6) (2002) 260-272.
- [9] K. Prabhakaran, A. Melkeri, N.M. Gokhale, S.C. Sharma, Preparation of macroporous alumina ceramics using wheat particles as gelling and pore forming agent, *Ceramics International* 33 (1) (2007) 77-81.
- [10] E. Fernandez, J.M. Benito, C. Pazos, J. Coca, Ceramic membrane ultrafiltration of anionic and nonionic surfactant solutions, *Journal of Membrane Science* 246 (1) (2005) 1-6.
- [11] M. Descamps, T. Duhoo, F. Monchau, J. Lu, P. Hardouin, J.C. Hornez, A. Leriche, Manufacture of macroporous beta-tricalcium phosphate bioceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (1) (2008) 149-157.
- [12] H.X. Peng, Z. Fan, J.R.G. Evans, J.J.C. Busfield, Microstructure of ceramic foams, *Journal of the European Ceramic Society* 20 (7) (2000) 807-813.
- [13] S. Barg, C. Soltmann, M. Andrade, D. Koch, G. Grathwohl, Cellular ceramics by direct foaming of emulsified ceramic powder suspensions, *Journal of the American Ceramic Society* 91 (9) (2008) 2823-2829.
- [14] P. Sepulveda, J.G.P. Binner, Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerisation of organic monomers, *Journal of the European Ceramic Society* 19 (12) (1999) 2059-2066.
- [15] S. Barg, E.G. de Moraes, D. Koch, G. Grathwohl, New cellular ceramics from high alkane phase emulsified suspensions (HAPES), *Journal of the European Ceramic Society* 29 (12) (2009) 2439-2446.

- [16] N. Vitorino, J.C.C. Abrantes, J. Frade, Cellular ceramics processed by paraffin emulsified suspensions with collagen consolidation, *Materials Letters* 98 (2013) 120-123.
- [17] L. Montanaro, Y. Jorand, G. Fantozzi, A. Negro, Ceramic foams by powder processing, *Journal of the European Ceramic Society* 18 (9) (1998) 1339-1350.
- [18] X. Bao, M.R. Nangrejo, M.J. Edirisinghe, Preparation of silicon carbide foams using polymeric precursor solutions, *Journal of Materials Science* 35 (17) (2000) 4365-4372.
- [19] H. Haugen, J. Will, A. Kohler, U. Hopfner, J. Aigner, E. Wintermantel, Ceramic TiO₂-foams: characterisation of a potential scaffold, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (4) (2004) 661-668.
- [20] Y.S. Han, J.B. Li, Y.J. Chen, Fabrication of bimodal porous alumina ceramics, *Materials Research Bulletin* 38 (2) (2003) 373-379.
- [21] C. Mabilbe, L. Leal-Calderon, J. Bibette, V. Schmitt, Monodisperse fragmentation in emulsions: Mechanisms and kinetics, *Europhysics Letters* 61 (5) (2003) 708-714.
- [22] L.J. Gauckler, A. R.; Tervoort, E.; Gozenbach, U. T.; Akartuna, I., PCT/CH2005/000744, 2007.
- [23] J.V. Kloet, L.L. Schramm, The effect of shear and oil/water ratio on the required hydrophile-lipophile balance for emulsification, *Journal of Surfactants and Detergents* 5 (1) (2002) 19-24.
- [24] N. Vitorino, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, Cellular PCM/graphite composites with improved thermal and electrical response, *Materials Letters* 92 (2013) 100-103.
- [25] L. Bergstrom, Relative high-shear viscosity as a function of volume fraction of solids for different materials, *Colloids and Surfaces A* (133) (1998) 151-155.
- [26] Z.P. Du, M.P. Bilbao-Montoya, B.P. Binks, E. Dickinson, R. Ettelaie, B.S. Murray, Outstanding stability of particle-stabilized bubbles, *Langmuir* 19 (8) (2003) 3106-3108.
- [27] B.P. Binks, Particles as surfactants - similarities and differences, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* (7) (2002) 21-41.
- [28] E. Dickinson, R. Ettelaie, T. Kostakis, B.S. Murray, Factors controlling the formation and stability of air bubbles stabilized by partially hydrophobic silica nanoparticles, *Langmuir* 20 (20) (2004) 8517-8525.
- [29] U.T. Gonzenbach, A.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauckler, Macroporous ceramics from particle-stabilized wet foams, *Journal of the American Ceramic Society* 90 (1) (2007) 16-22.

- [30] A.V. Nguyen, Liquid drainage in single Plateau borders of foam, *Journal of Colloid and Interface Science* 249 (1) (2002) 194-199.
- [31] Y.F. Maa, C.C. Hsu, Performance of Sonication and microfluidization for liquid-liquid emulsification, *Pharmaceutical Development and Technology* 4 (2) (1999) 233-240.
- [32] M.K. Li, H.S. Fogler, Acoustic emulsification. Part 1. The instability of the oil-water interface to form the initial droplets, *Journal of Fluid Mechanics* (88) (1978) 499-511.
- [33] J.R. Canselier, H. Delmas, A.M. Wilhelm, B. Abismail, Ultrasound emulsification - An overview, *Journal of Dispersion Science and Technology* 23 (1-3) (2002) 333-349.
- [34] S. Freitas, G. Hielscher, H.P. Merkle, B. Gander, Continuous contact- and contamination-free ultrasonic emulsification - a useful tool for pharmaceutical development and production, *Ultrasonics Sonochemistry* 13 (1) (2006) 76-85.
- [35] N. Mandal, B. Doloi, B. Mondal, R. Das, Optimization of flank wear using Zirconia Toughened Alumina (ZTA) cutting tool: Taguchi method and Regression analysis, *Measurement* 44 (10) (2011) 2149-2155.
- [36] R.N. Kackar, Off-line quality control, parameter design and the Taguchi method, *Journal of Quality Technology* (17) (1985) 176-188.
- [37] J.C.C. Abrantes, Estereologia, in, UIDM/IPVC, 2001.
- [38] M. Ramirez, J. Bullon, J. Anderez, I. Mira, J.L. Salager, Drop size distribution bimodality and its effect on O/W emulsion viscosity, *Journal of Dispersion Science and Technology* 23 (1-3) (2002) 309-321.
- [39] J.L. Salager, M. PerezSanchez, Y. Garcia, Physicochemical parameters influencing the emulsion drop size, *Colloid and Polymer Science* 274 (1) (1996) 81-84.
- [40] A. Costa, Permeability-porosity relationship: A reexamination of the Kozeny- Carman equation based on a fractal pore-space geometry assumption, *Geophysical Research Letters* 33 (2) (2006).
- [41] L.J. Gibson, M.F. Ashby, *Cellular Solids: Structure & Properties*, University Press, Cambridge, UK, 1997.
- [42] E. Sousa, J.M. Dellú, V.C. Pandolfelli, F.S. Ortega, Produção de cerâmicas celulares por emulsão seguida de gelificação, *Cerâmica* 57 57 (2011) 38-44.
- [43] B. Yuan, H. Wu, X. Sun, G. Wang, H. Li, Fabrication of porous alumina green bodies from suspension emulsions by gelcasting, *Materials Letters* 81 (2012) 151-154.
- [44] M. Potoczek, Gelcasting of alumina foams using agarose solutions, *Ceramics International* 34 (2008) 661-667.

- [45] T. Gonzenbach, A.R. Studart, E. Tervoort, L.J. Gauckler, Macroporous Ceramics from Particle-Stabilized Wet Foams, *Journal of American Ceramic Society* 90 (2007) 16-22.
- [46] H.X. Peng, Z. Fan, J.R.G. Evans, Factors affecting the microstructure of a fine ceramic foam, *Ceramics International* 26 (8) (2000) 887-895.
- [47] R.M. Khattab, M.M.S. Wahsh, N.M. Khalil, Preparation and characterization of porous alumina ceramics through starch consolidation casting technique, *Ceramics International* 38 (2012) 4723–4728.
- [48] P. Sepulveda, J.G.P. Binner, Processing of Cellular Ceramics by Foaming and in situ Polymerisation of Organic Monomers, *Journal of the European Ceramic Society* 19 (1999) 2059-2066.

4.3 Cellular ceramics by gelatin gelcasting of emulsified suspensions with sunflower oil

4.3.1 Introduction

Cellular ceramics may be processed to possess unique combinations of morphologic characteristics and properties, such as refractoriness and chemical resistance, with high surface area, high permeability and low thermal conductivity [1]. Thus, various techniques have been proposed for production of cellular ceramics. Relevant methods include partial sintering, replication, the use of sacrificial phase, direct foaming and gelcasting [2]. The great diversity of manufacturing processes may also allow one to obtain materials in a wide range of pore dimensions, from millimeter to nanometer ranges, as well as different cell size distributions and pore morphologies. The development of methods capable of providing more homogeneous, highly porous structures with reproducible cell density and reduced pore size can result in cellular ceramics with superior thermomechanical properties, expanding their possibilities of application [3, 4].

Gelcasting [5] is also a fast growing technology to process technical ceramics for a wide variety of applications. One of its main advantages relies on ability to process ceramics with nearly finished shape either by direct gelcasting into different shapes or by green machining. It is also very flexible for the processing of ceramics with a wide range of porosity, from highly dense to highly porous ceramics, and with wide variety of pores morphologies [6]; this can be attained by combining different gelling additives and pore formers. Though the initial development of gelcasting relied on synthetic additives such as PVA (Polyvinyl acetate), it was soon realized that this may cause risks of toxicity [7]. These risks and other relevant issues such as sustainability stimulated other gelcasting methods based on a wide variety of natural or renewable additives such as gelatin or other proteins, agarose, polysaccharides, egg white, glucose, etc. [8-22].

Recent developments of highly porous cellular ceramics are based on emulsification of ceramic suspensions [23-26]; this relies mainly on oil in water concepts, with different synthetic compounds from volatile alkanes to paraffins with higher melting temperatures, and even a very recent approach based on emulsification with vegetable fat followed by freeze casting [26]. Thus, one may rely on vast scientific and technical knowledge on emulsification, which finds widespread use in food processing, pharmaceuticals and chemical technologies. These

technologies often rely on gelling additives for long-term stabilization of emulsions, as often on emulsified foods containing fatty acids and proteins.

The main objective of this work was, thus, to confirm that combinations of natural products used in food processing are also very flexible to process highly porous cellular ceramics by a combination of emulsification and gelcasting. Addition of collagen is expected to act both as emulsifier surfactant and stabilizing agent, by adsorbing to oil in water interfaces and inducing gelation on cooling to room temperatures. Collagen is also a promising additive for its ability to be modified by alkalis, acids or other treatments, with impact on its isoelectric point, and expected effects on rheology of collagen-containing emulsions.

Flexible processing of cellular ceramics by emulsification of ceramics suspensions requires guidelines for the effects of solid load, relative contents of the dispersed phase, surfactants and other processing parameters. In addition, one must ensure stability of the distribution of dispersed phase during stages of forming or setting, to prevent undue changes in droplet size distributions before gelcasting becomes effective. This may rely on established trends relating rheology and stability of emulsions [27] or emulsified suspensions [28], including Pickering emulsions with a contribution of solid particles to stability [29]. Other concerns are related to the impact of burnout conditions, during the earliest stages of thermal treatment, to prevent collapse of green bodies, to avoid uncontrolled dimensional changes (within acceptable tolerances) or undue microstructural changes [30], and also to minimize emissions of gases with safety or environmental risks.

4.3.2 Materials and methods

Alumina was chosen as a reference material for its excellent properties, and availability of high purity and very fine precursor powders, at relatively low cost. Thus, alumina powder (CT 3000 SG - Alcoa Chemie) was used to prepare ceramic suspensions with 50 vol% solid loading, dispersed with 10 vol% polycarboxylic acid (Dolapix PC-67). Viscosity of the ceramic suspension was adjusted close to 0.5 Pa s, as measured by a Sheen ERV8 Brookfield viscometer. Homogenization was carried out by mechanical mixing at 1000 rpm for 4 h. This ceramic suspension was emulsified with sunflower oil (commercial food product), using collagen (OXOID LP0008) as gelling additive and also as surfactant with ability to stabilize oil in water emulsions [31], while stirring and maintaining temperature at 80 °C, for 5 min. Changes in

processing parameters included oil:suspension volume ratios of 1:1, 1.3:1 and 1.6:1, stirring rates of 500, 1000 or 1500 rpm, and collagen additions of 10, 20 or 30 wt% relative to the mass of water. Combinations of these parameters were selected based on a suitable Taguchi plan, as shown in Table 4.3.1.

Table 4.3.1 - Taguchi plan for the effects of oil:suspension volume ratio, fraction of collagen (c), and stirring rate (r) on cellular cavity size (D), and fractions of closed porosity (x_c) and total porosity (x).

Samples	Preparation				Results		
	$V_o:V_s$	c	$\phi=V_o/(V_o+V_s)$	R (rpm)	D (μm)	x_c	x
T1	1	0.1	0.500	500	13.4	0.050	0.56
T2	1	0.2	0.500	1000	10.2	0.053	0.56
T3	1	0.3	0.500	1500	6.5	0.027	0.53
T4	1.3	0.1	0.565	1500	6.6	0.078	0.62
T5	1.3	0.2	0.565	500	9.7	0.088	0.65
T6	1.3	0.3	0.565	1000	6.4	0.054	0.61
T7	1.6	0.1	0.615	1000	5.9	0.052	0.67
T8	1.6	0.2	0.615	1500	6.9	0.020	0.66
T9	1.6	0.3	0.615	500	13.4	0.021	0.66

The rheological behavior of emulsified suspensions was characterized at 80 °C, in a rotational viscometer with concentric cylindrical configuration (Haake VT550) cycled at increasing shear rate, in the range 1- 600 s^{-1} , and then under decreasing shear rate.

After emulsification, the resulting emulsions were dropped into a mold and gelcast at room temperature, for 24 h. The resulting consolidated green body was de-molded and left to dry for 3 days, at room temperature.

Burnout changes were studied by simultaneous differential thermal analysis (DTA), thermogravimetry (TGA) (Netzsch STA 409EP), and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). This provided guidelines for the thermal cycle performed on heating the green ceramic bodies in air at 2 °C min^{-1} , from room temperature up to 150 °C, followed by a 3 h isothermal plateau, resuming heating at 2 °C

min^{-1} for up 500 °C, then changing to 5 °C min^{-1} until 1550 °C, with a final 2 h sintering plateau, to obtain the corresponding cellular ceramics.

Microstructures of cellular ceramics were characterized by scanning electron microscopy, (Hitachi SU1510), based on fracture surfaces, coated with carbon film. SEM microstructures were analyzed to evaluate cell size distributions, details on interconnecting windows and other relevant features. The Archimedes method was used to obtain information on total (x) and closed porosity (x_c) [25].

4.3.3 Results and Discussion

Rheology of emulsified suspensions

The rheological behavior is non-Newtonian and shear thinning, as illustrated for T4 in Figure 4.3.1; this is nearly described by the Herschel-Bulkley equation:

$$\tau = \tau_o + k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

where τ and γ denote shear stress and shear rate, and τ_o is the yield stress. The remaining fitting parameters are the so-called consistency index (k) and pseudoplasticity parameter (n). These parameters were extracted by using log-log scales as follows:

$$\log(\tau - \tau_o) = \log(k) + n \log(\dot{\gamma}) \quad (2)$$

and fitting parameters were evaluated by finding the optimum value of τ_o which yields best correlation. The remaining parameters were, then, determined by least square fitting and give information on the pseudoplasticity parameter, which is the slope of Eq.(2), whereas the intercept yields the consistency index in log scale. Thus, Figure 4.3.1 shows that the consistency index increases on reverting from increasing shear rate to decreasing shear rate, whereas the pseudoplasticity parameter is higher for measurements performed on lowering the shear rate decreasing. Table 4.3.2 also shows the corresponding results for all the samples of the Taguchi plan. The values of exponent $n < 1$ show clearly shear thinning behavior for every sample, with typical values in the order of 0.5 on cycling with increasing shear rate. Subsequent cycling with decreasing shear rate shows significant changes in shear

thinning, as revealed by increase in pseudoplastic parameter and also higher yield stress for most cases.

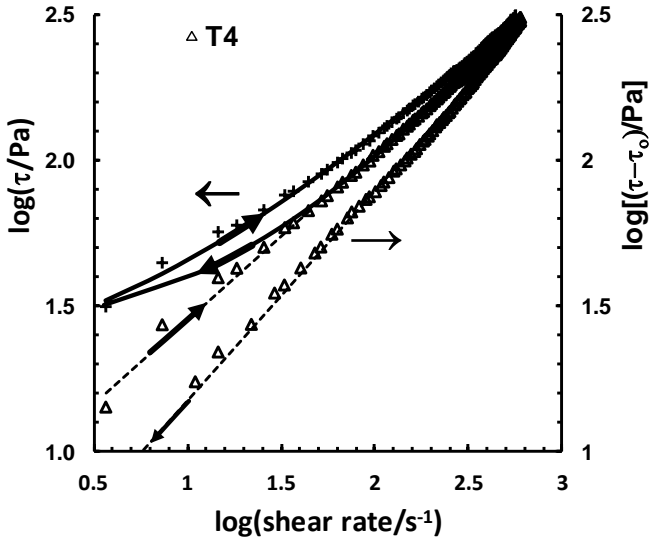


Figure 4.3.1 - Shear stress-shear rate dependence in log-log scales, for emulsified suspension T4. Triangles show the alternative representation of Eq.(2).

Table 4.3.2 - Viscosity at shear rate 50 s^{-1} and relevant parameters of Herschel-Bulkley equation obtained by fitting data obtained under increasing shear rate (τ_o' , k' , n'), and subsequent data obtained under decreasing shear rate (τ_o'' , k'' , n'').

Sample	Increasing shear rate				Decreasing shear rate		
	η_{50} (Pa s)	τ_o' (Pa)	k' (Pa s ⁿ)	n'	τ_o'' (Pa)	k'' (Pa s ⁿ)	n''
T1	0.793	19.4	1.6	0.64	13.7	3.1	0.55
T2	1.577	13.7	8.4	0.53	85.6	0.5	0.90
T3	3.017	38.9	15.4	0.49	38.7	2.4	0.78
T4	1.789	17.3	7.6	0.57	24.8	2.9	0.72
T5	1.961	13.9	11.5	0.50	28.5	6.0	0.60
T6	2.800	9.5	22.9	0.44	33.9	7.6	0.60
T7	2.401	5.6	17.5	0.48	30.4	4.1	0.69
T8	2.576	3.7	23.0	0.43	32.6	4.0	0.68
T9	2.435	21.6	15.0	0.48	27.7	8.7	0.56

Shear thinning should be expected on increasing the fraction ϕ of the dispersed phase, by analogy with oil in water emulsions [32], mainly for high fractions of the dispersed [33], and this is likely to be affected by processing parameters with impact on droplet size [34]. Droplet size also varies with stirring rate and probably also with collagen additions, by analogy with other emulsifying additives [35]. In addition, collagen is expected to increase the viscosity of the continuous aqueous phase, due to swelling of collagen fibrils. Thus, one may assume an empiric generic power law dependence of viscosity (η) on the, fractions of dispersed oil phase (ϕ), collagen (c), and stirring rate (r), as follows:

$$\eta \propto \phi^\alpha c^\beta r^\gamma \quad (3)$$

Viscosity is related to the parameters of Herschel-Bulkley equation:

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} = (\tau_o / \dot{\gamma}) + k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (4)$$

Thus, one will also use a power law dependence to analyze the impact of processing on pseudoplasticity parameter, consistency index, and yield stress. For the pseudoplasticity parameter this becomes:

$$n \propto \phi^\alpha c^\beta r^\chi \quad (5)$$

or in log-log scales this becomes:

$$\log(n) = \log(n_1) + \alpha \log(\phi) + \beta \log(c) + \chi \log(r^*) \quad (6)$$

where $r^* = r / 1000$ rpm is the relative value of stirring rate. The corresponding coefficients (α, β, χ) were obtained by multivariable least square fitting [25], yielding the dependence of shear thinning parameter on processing:

$$n' \approx 0.23 \phi /_{av}^{-0.85} c^{-0.17} r^{*-0.08} \quad (7)$$

Figure 4.3.2 shows relatively good agreement between experimental results and fitting.

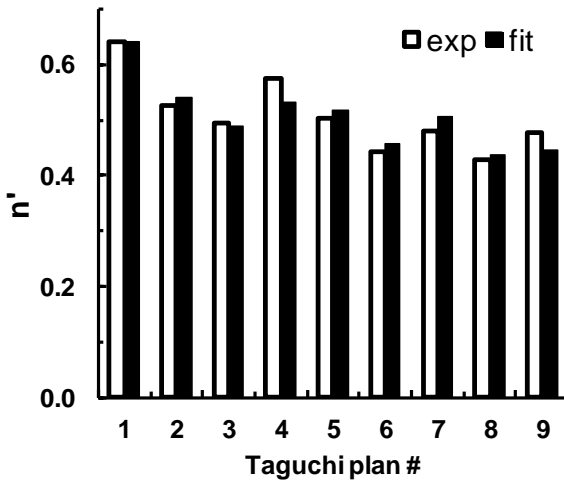


Figure 4.3.2 - Comparison of experimental values of pseudoplasticity parameter and corresponding fitting (Eq.(7)).

Eq.(7) confirms that shear thinning depends mainly on the fraction of the dispersed organic phase. Still, relative changes in the volume fraction of oil are low in the actual experimental conditions (Table 4.3.1), implying that changes in oil fraction and collagen additions exert comparable effects on shear thinning (Figure 4.3.3). Note that the dependences in Figure 4.3.3 were calculated on varying every independent variable separately, while maintaining the other independent variables at their average values.

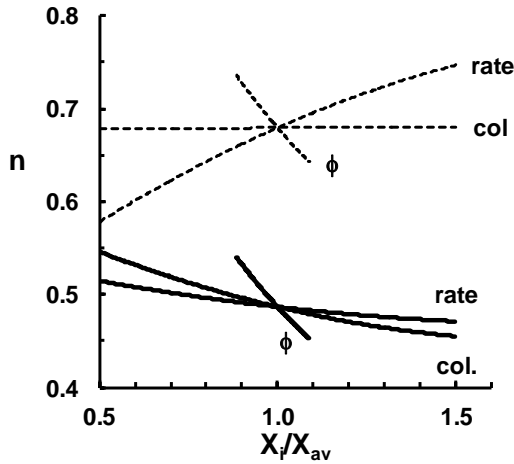


Figure 4.3.3 - Relative effects of processing parameters (fraction of oil, collagen content, and stirring rate) on pseudoplasticity parameter. Thick solid lines were extracted from data obtained with increasing shear rate, and dashed lines with decreasing shear rate.

Similarly multivariable fitting was used for the effects of processing parameters on viscosity η_{50} (measured at 50 s^{-1}):

$$\eta'_{50} \approx 19.2\phi^{2.25}c^{0.53}r^{*0.41} \quad (8)$$

The fitting coefficients in Eq.(8) were used to illustrate the dependence of viscosity on processing parameters (Figure 4.3.4), with emphasis on strong dependence of viscosity on the volume fraction of dispersed phase, as expected by analogy with oil in water emulsions with high

fraction of dispersed phase. Indeed, this deviates significantly from the ideal linear dependence expected for small fractions of the dispersed phase in emulsions, as described by Einstein equation ($\eta_r \approx 1 + 2.5\phi$). Increase in stirring rate causes decrease in droplet size [23], also implying increasing viscosity [36]. In addition, Pal [33] emphasized that thick surfactant layers surrounding the dispersed droplets corresponds to increase in effective volume fractions of the dispersed phase, thus contributing to increase in viscosity; this may explain the role of collagen additions, probably combined with simultaneous increase in viscosity of the continuous aqueous ceramic suspension.

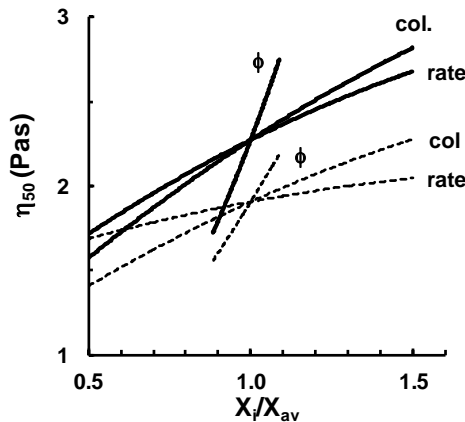


Figure 4.3.4 - Relative effects of processing parameters (fraction of oil, collagen content, and stirring rate) on viscosity at 50 s^{-1} . Thick solid lines were extracted from data obtained with increasing shear rate, and dashed lines with decreasing shear rate.

Multivariable least square fitting was also applied to the yield stress and consistency index. The corresponding fitting coefficients (Table 4.3.3) confirm the impact of simultaneous contributions of volume fraction of dispersed phase, collagen additions and stirring rate, as previously found for viscosity (Figure 4.3.4).

Table 4.3.3 - Fitting parameters for the dependence of pseudoplasticity parameter, yield stress and consistency index on volume fraction of dispersed oil phase (ϕ), collagen additions (c) and relative stirring rate ($r^* = r / 1000$ rpm).

Parameter	Increasing shear rate	Decreasing shear rate
Pseudoplastic Parameter	$n' \approx 0.23\phi^{-0.85} c^{-0.17} r^{*-0.08}$	$n'' \approx 0.47\phi^{-0.65} c^{0.003} r^{*0.23}$
Yield Stress (Pa)	$\tau'_o \approx 1.24\phi^{-5.0} c^{0.34} r^{*-0.34}$	$\tau''_o \approx 42\phi^{-0.87} c^{0.44} r^{*0.40}$
Consistency Index (Pa.s ⁿ)	$k' \approx 1.61 \times 10^3 \phi^{5.5} c^{1.00} r^{*0.75}$	$k'' \approx 193\phi^{6.0} c^{0.35} r^{*-0.60}$

Differences between shear thinning on increasing the shear rate and subsequent results with decreasing shear rate (Table 4.3.1) can be taken as evidence of shear induced structural changes in the emulsified suspensions. Thus, one also re-examined the impact of processing parameters on the pseudoplasticity parameter, consistency index and shear stress under decreasing shear rate, and corresponding fittings are included in Table 4.3.3. The positive effects of collagen additions on yield stress and consistency index are observed by testing under increasing as well as decreasing shear rate, thus confirming a contribution of collagen to the stability of emulsified suspensions, even at relatively high temperature, i.e., prior to gelling.

The role of stirring rate used to prepare the emulsified suspensions is always reverted on changing from the initial stage of increase in shear rate, to the second stage under decreasing shear rate (Table 4.3.3); this is observed for yield stress as well as consistency index. Thus, rheological behavior is affected by previous cycling, possibly due to time dependent structural changes. However, these changes may be somewhat complex because the consistency index tends to decrease after shear cycling whereas yield stress usually increases after cycling (Table 4.3.2), possibly contributing to stability of the emulsified suspensions. Plausible effects might include changes in droplet size distribution.

Burnout changes and evolving gases on heating green bodies

The initial stage of thermal cycles must be performed under safe conditions, to burn organic additives (sunflower oil and collagen) without risks of undue microstructural changes or collapse of the green ceramic bodies. Still, Figure 4.3.5 shows that burnout of the dispersed organic phase may be performed in a relatively wide range of heating rate, without significant microstructural changes and also without risks of rupture. The samples shown in Figure 4.3.5 were obtained by heating samples T2 (Table 4.3.1) at 1 and 8 °C/min, from room temperatures up to 1550 °C, without intermediate isothermal plateau, and then fired for 2 h at this temperature. Thus, the main concerns about the early stages of firing are related to risks of gas emissions with safety or environmental concerns.

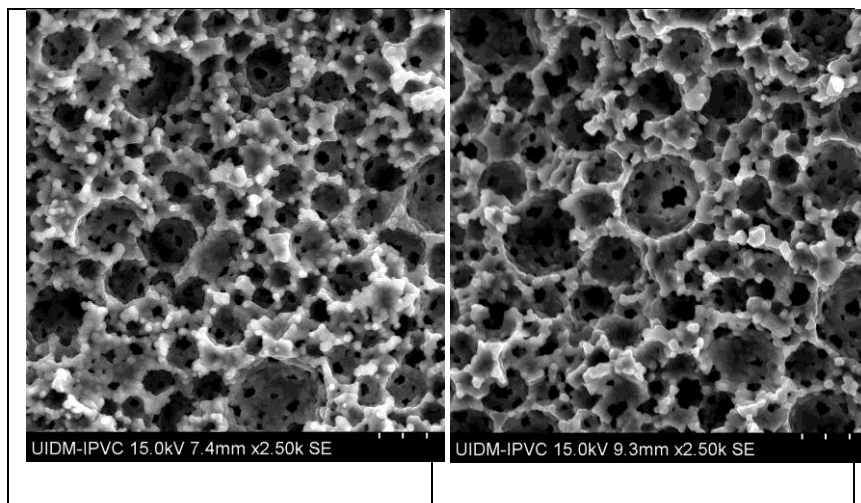


Figure 4.3.5 - SEM microstructures of T2 samples obtained on heating at 1°C/min (left) and 8 °C/min (right), from room temperature up continuous heating.

Burnout changes were studied by combining TG-DTA-FTIR analyses. Weight losses (Figure 4.3.6) nearly stabilize before reaching 500 °C, with well distinguished differential thermogravimetric peaks at ≈ 320 °C and ≈ 450 °C, and a minor peak at intermediate temperatures.

Differential thermal analysis confirms these trends, with emphasis on the main exothermic peak in the temperature range 450-460 °C.

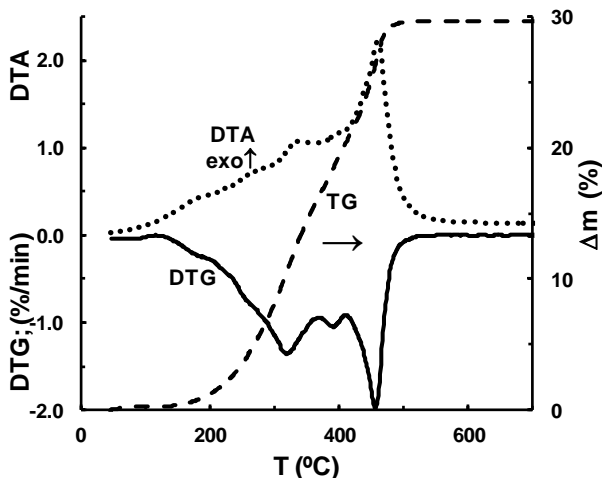


Figure 4.3.6 - Thermogravimetry and differential thermal analyses of green body T2.

FTIR maps (Figure 4.3.7) show the main carbon dioxide bands ($2270\text{--}2390\text{ cm}^{-1}$ and $\approx 669\text{ cm}^{-1}$) and the water vapor bands ($1370\text{--}1510\text{ cm}^{-1}$ and $3585\text{--}3730\text{ cm}^{-1}$), ascribed according to relevant literature [37]. The temperature dependence of these bands is consistent with the main weight loss peaks revealed by DTG, as found on comparing Figures 4.3.6 and 4.3.8. This confirms that burnout conditions yield mainly the expected fully oxidized gases (CO_2 and H_2O). However one also finds a significant contribution of a double band in the range $2110\text{--}2180\text{ cm}^{-1}$, ascribed to carbon monoxide [37], suggesting that burnout occurs in oxygen deficient conditions, as found on comparing pyrolysis in inert and oxidizing atmospheres [38]. Note that oxygen supply is dependent on porosity of the green cellular body, which is closely linked to gradual pyrolysis of organic inclusions. Thus, the intensity of CO bands only decreases significantly on reaching temperatures in the order of 459 °C (Figure 4.3.7), i.e., at the highest rate of weight losses (Figure 4.3.6).

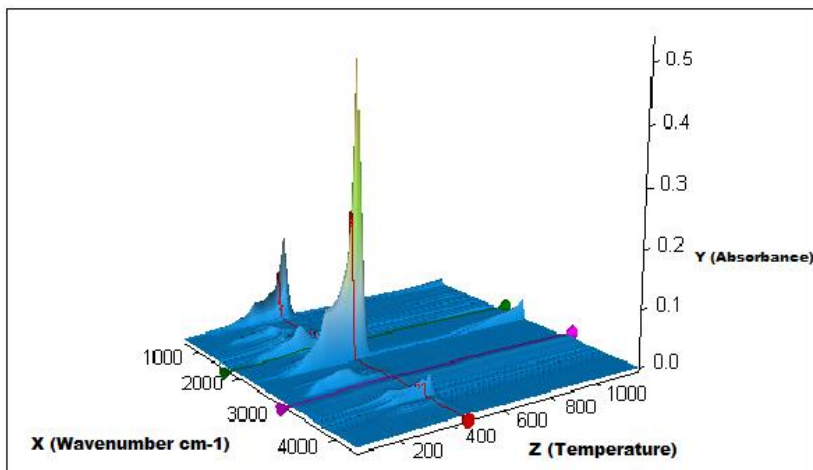


Figure 4.3.7 - FTIR maps of gases evolved during thermal analysis of green sample T2, on heating at 10 °C/min.

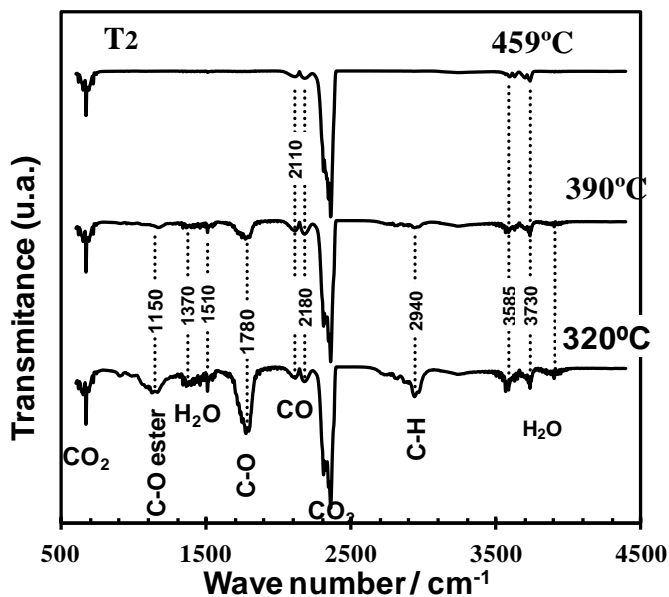


Figure 4.3.8 - FTIR spectra of gases and volatiles evolved during the burnout of sample T2.

FTIR maps (Figure 4.3.7) and spectra at selected temperatures (Figure 4.3.8) also show evolution of other gases, as revealed by C-H stretching at $\approx 2940 \text{ cm}^{-1}$, indicating residual emission of hydrocarbons, and also bands ascribed to the carboxyl group C-O ($\approx 1780 \text{ cm}^{-1}$) and C-O ester group ($\approx 1150 \text{ cm}^{-1}$) [37]. These bands also correspond to gases evolved on heating other edible oils [38] as well as collagen [39] or other organic additives [40]. Thus, the thermal cycles should include conditions for subsequent complete oxidation of these emissions to completely oxidized gases (i.e. CO_2 and H_2O).

Effects of processing parameters on microstructural features

Microstructural differences induced by the actual conditions of emulsification are shown in Figure 4.3.9, and the corresponding average cell sizes are presented in Table 4.3.1. This dependence on processing parameters is likely to be mainly related to the droplet size of the continuous phase, its inverse dependence on shear rate, and relevant effects of surfactants and rheology of the emulsified suspensions, as predicted by the ideal dependence of droplet diameter on interfacial energy and inverse dependence on viscosity of the continuous phase (η_c) [23].

However, the role of processing parameters may be somewhat complex due to shear thinning behavior and because collagen exerts simultaneous effects on interfacial energy, as surfactant, and also on viscosity of the ceramic suspension. In addition, one may even consider slight microstructural rearrangements occurring during the early stages of burnout of the organic disperse phase and collagen [30] and the role of additives on such changes. Thus, one considered an empirical power law for dependence of average cell size on stirring rate, and contents of dispersed organic phase and collagen, for their combined effects on viscosity and interfacial energy:

$$D \propto \phi^\alpha c^\beta r^\chi \quad (9)$$

Transformation to log-log scales then gives:

$$\log(D) \propto \alpha \log(\phi) + \beta \log(c) + \chi \log(r) \quad (10)$$

and multivariable least square fitting yielded:

$$D = 2.4\phi^{-0.88}c^{0.032}r^{-0.56} \quad (11)$$

with acceptable quality of fitting, as shown in Figure 4.3.10.

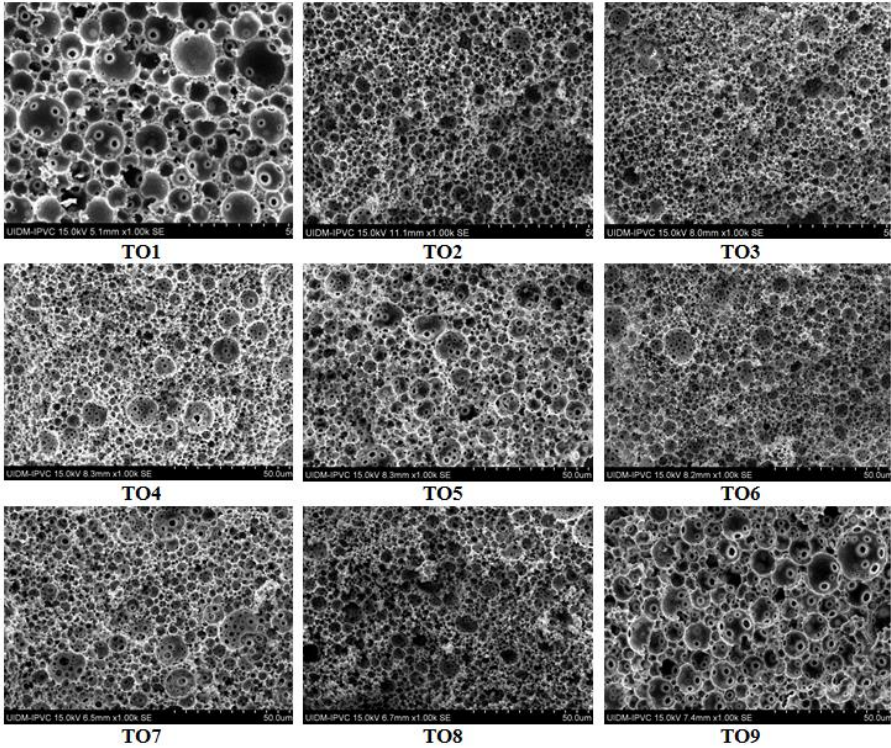


Figure 4.3.9 - SEM microstructures of porous cellular ceramics prepared by emulsification of Al_2O_3 suspensions in sunflower oil (scale markers 50 μm).

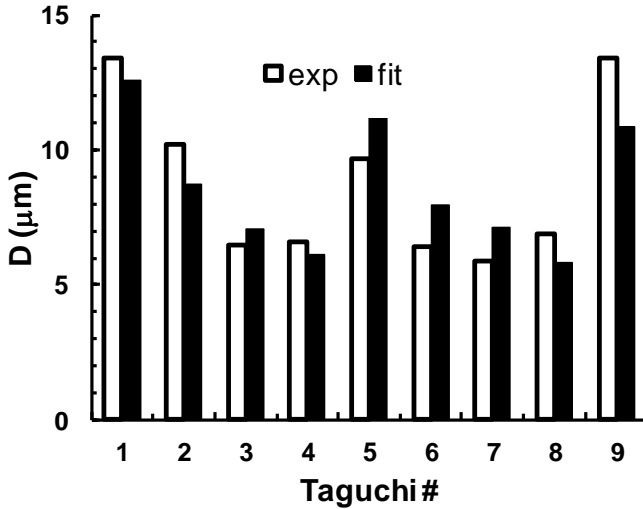


Figure 4.3.10 - Comparison of average cell size extracted from size distributions in SEM microstructures and empirical fitting parameters (Eq.(15)).

The exponents in Eq.(15) indicate that the effect of collagen contents can be neglected, thus confirming opposite effects exerted as surfactant, i.e. suppression of interfacial energy, and by increasing the viscosity of the continuous aqueous suspension. The actual fitting parameters show strongest dependence on the fraction of dispersed phase in the emulsified suspensions. However, the actual range of volume fraction is narrow (Table 4.3.1), implying that the prevailing factor is still the stirring rate, which increases by a factor of 3; this is clearly shown in Figure 4.3.11. Thus, both parameters must be considered for their roles on droplet size, also in agreement with their impacts on rheology of the emulsified suspensions. Note also that the exponent for dependence on stirring rate (-0.56) is clearly lower than the ideal dependence of droplet size on shear rate, which should be ≈ -1 in log-log scales. Interestingly, the absolute value of power law dependence of cell size on stirring rate resembles the pseudoplastic parameter (Table 4.3.2), thus suggesting some correlation with shear thinning effects. The power law dependence on the fraction of dispersed phase is also similar for the effects on average cell size (Eq.(11)) and pseudoplasticity parameter (Table 4.3.3).

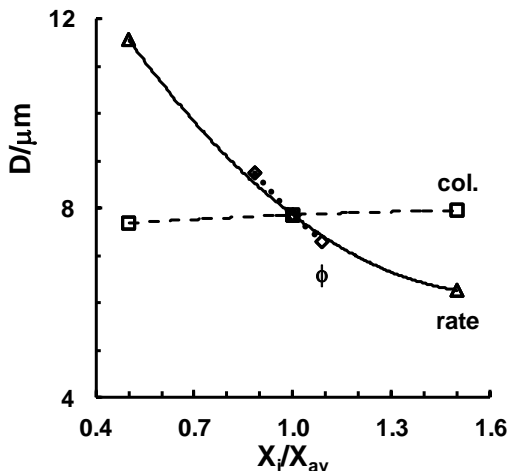


Figure 4.3.11 - Relative effects of fraction of dispersed phase (ϕ), collagen content and stirring rate on average cell size.

The results of total and closed porosity shown in Table 4.3.1 might also be correlated to processing parameters. In this case, one assumed linear dependences, as for the expected dependence of total porosity on the fraction of dispersed organic phase, possibly combined with a contribution of collagen. Thus, multivariable least square fitting of results in Table 4.3.1 yielded:

$$x \approx 0.101 + 0.535\phi - 0.013c - 0.007r \quad (12)$$

and

$$x_c \approx 0.122 - 0.046\phi - 0.026c - 0.003r \quad (13)$$

This confirms the prevailing contribution of the dispersed phase of the emulsified suspension on total porosity, with significant decrease in the residual fraction of closed porosity (Eq.(13)). Note that increasing fractions of dispersed droplets are likely to induce thinner intercellular walls, thus facilitating formation of interconnecting windows. The fitting parameters even indicate that collagen contributes to suppress the residual closed porosity, possibly by allowing rearrangements in the

early stages of burnout [30]. Actually, this effect of changes in collagen additions may even exceed the effect of actual changes in the fraction of dispersed phase (Figure 4.3.12), at least in the actual relatively narrow range.

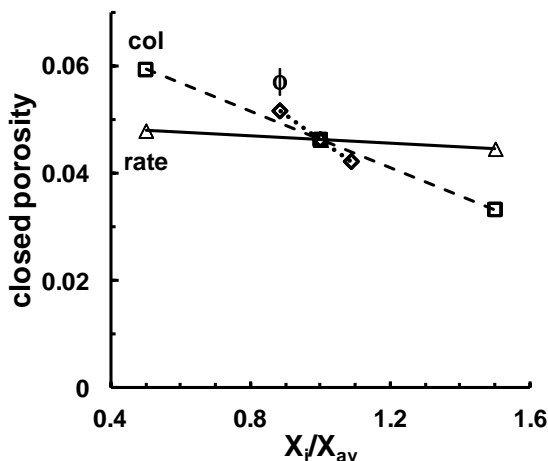


Figure 4.3.12 - Relative effects of fraction of dispersed phase, collagen additions and stirring rate on the residual closed porosity of resulting cellular ceramics.

4.3.4 Conclusions

Highly porous cellular ceramics can be processed by emulsification of sunflower oil in alumina suspensions and subsequent collagen gelcasting. One demonstrated that collagen is a flexible multipurpose additive for emulsification with this widely available organic oil. Collagen acts as emulsifier at about 80 °C, without any additional surfactant, stabilizes the emulsified suspensions, and promotes gelcasting on cooling to room temperature; this allows processing flexibility and avoids risks of collapse or onset of fractures upon drying and on heating to promote burnout of organics and to fire the resulting cellular ceramics. The emulsified suspensions show shear thinning behavior described by the Herschel-Bulkley equation, and the relevant rheological parameters are related to the fraction of dispersed phase (sunflower oil), stirring rate and contents of collagen. This

dependence also provides guidelines to interpret and predict the impact of processing conditions on relevant microstructural features, with emphasis on average cell size, total porosity and the residual closed porosity. Combined DTG/DTA/FTIR analyses show that burnout of organics comprises the main peak with faster weight losses at temperatures in the range 450-460 °C, and an earlier peak at about 320°C. CO₂ and H₂O prevail in the evolving gases for both peaks. However, smaller fractions of carbon monoxide, and traces of hydrocarbons and other gas emissions were also detected, mainly before reaching the highest peak of weight losses; this was ascribed to oxygen deficient conditions during the earlier stages of burnout of oil droplets, with still insufficient porosity.

4.3.5 References

- [1] F.S. Ortega, A.E.M. Paiva, J.A. Rodrigues, V.C. Pandolfelli, Mechanical properties of ceramic foams produced by gelcasting, *Cerâmica* 49 (2003) 1-5.
- [2] H.X. Peng, Z. Fan, J.R.G. Evans, J.J.C. Busfield, Microstructure of ceramic foams, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 807-813.
- [3] F.S. Ortega, P. Sepulveda, M.D.M. Innocentini, V.C. Pandolfelli, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 80 (4) (2001) 37-42.
- [4] E. Sousa, J.M. Dellú, V.C. Pandolfelli, F.S. Ortega, Produção de cerâmicas celulares por emulsão seguida de gelificação, *Cerâmica* 57 (2011) 38-44.
- [5] O.O. Omatete, M.A. Janney, R.A. Strehlow, Gelcasting - a new ceramic forming process, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 70 (10) (1991) 1641-&.
- [6] P. Sepulveda, Gelcasting foams for porous ceramics, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 76 (10) (1997) 61-65.
- [7] M.A. Janney, O.O. Omatete, C.A. Walls, S.D. Nunn, R.J. Ogle, G. Westmoreland, Development of low-toxicity gelcasting systems, *J. Amer. Ceram. Soc.* 81 (1998) 581-591.
- [8] Y.L. Chen, Z.P. Xie, J.L. Yang, Y. Huang, Alumina casting based on gelation of gelatine. *J. Eur. Ceram. Soc.* 19 (1999) 271-275.
- [9] Z.P. Xie, J.L. Yang, D. Huang, Y.L. Chen, Y. Huang, Gelation forming of ceramic compacts using agarose, *British Ceramic Transactions* 98 (2) (1999) 58-61.
- [10] S. Dhara, P. Bhargava, Egg white as an environmentally friendly low-cost binder for gelcasting of ceramics, *J. Amer. Ceram. Soc.* 84 (2001) 3048-3050.

- [11] P. Bednarek, M. Szafran, Y. Sakka, T. Mizerski, Gelcasting of alumina with a new monomer synthesized from glucose, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (8) (2010) 1795-1801.
- [12] O. Lyckfeldt, J.M.F. Ferreira, Processing of porous ceramics by starch consolidation, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 131-140.
- [13] S.M. Olhero, G. Tari, M.A. Coimbra, J.M. Ferreira, Synergy of polysaccharide mixtures in gelcasting of alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 423-429.
- [14] O. Lyckfeldt, J. Brandt, S. Lesca, Protein forming - a novel shaping technique for ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 2551-2559.
- [15] A.J. Millán, R. Moreno, M.I. Nieto, Thermogelling polysaccharides for aqueous gelcasting-part I: a comparative study of gelling additives, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (13) (2002) 2209-2215.
- [16] A.J. Millán, M.I. Nieto, R. Moreno, Aqueous gel-forming of silicon nitride using carrageenans, *J. Amer. Ceram. Soc.* 84 (2001) 62-64.
- [17] Y. Jia, Y. Kanno, Z.P. Xie, New gel-casting process for alumina ceramics based on gelation of alginate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (12) (2002) 1911-1916.
- [18] I. Santacruz, M.I. Nieto, R. Moreno, Alumina bodies with near-to-theoretical density by aqueous gelcasting using concentrated agarose solutions, *Ceram. Int.* 31 (3) (2005) 439-445.
- [19] E. Adolfsson, Gelcasting of zirconia using agarose, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (6) (2006) 1897-1902.
- [20] M. Lombardi, V. Naglieri, J.M. Tulliani, L. Montanaro, Gelcasting of dense and porous ceramics by using a natural gelatine, *J. Porous Mat.* 16 (4) (2009) 393-400.
- [21] J.M. Tulliani, C. Bartuli, E. Bemporad, V. Naglieri, M. Sebastiani, Preparation and mechanical characterization of dense and porous zirconia produced by gel casting with gelatin as a gelling agent, *Ceram. Int.* 35 (6) (2009) 2481-2491.
- [22] J. Wang, X. Wang, W. Zhao, Alumina gelcasting by using glutin-urea system, *Adv. Mat. Res.* 284-286 (2011) 1423-1426.
- [23] S. Barg, E.G. de Moraes, D. Koch, G. Grathwohl, New cellular ceramics from high alkane phase emulsified suspensions (HAPES), *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (12) (2009) 2439-2446.
- [24] N. Vitorino, J.C.C. Abrantes, J. Frade, Cellular ceramics processed by paraffin emulsified suspensions with collagen consolidation, *Mater. Lett.* 98 (2013) 120-123.
- [25] M.F. Sanches, N. Vitorino, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, J.B. Rodrigues Neto, D. Hotza, Effects of processing parameters on cellular

ceramics obtained by paraffin emulsified suspensions, *Ceram. Int.* 40 (2014) 9045-9053.

[26] S. Vijayan, R. Narasimman, K. Prabhakaran, Freeze gelcasting of hydrogenated vegetable oil-in-aqueous alumina slurry emulsions for the preparation of macroporous ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 4347-4354.

[27] T. Tadros, Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions, *Adv. Coll. Int. Sci.* 108-109 (2004) 227-258.

[28] R. Pal, Rheology of blends of suspensions and emulsions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 5005-5010.

[29] P.C. Garcia, C.W. Whitby, Laponite-stabilised oil-in-water emulsions: viscoelasticity and thixotropy, *Soft Matter.* 8 (2012) 1609-1615.

[30] C. Freitas, N. Vitorino, J.C.C. Abrantes, J.R. Frade, Burnout effects on cellular ceramics obtained from gelatine gelcasted emulsified suspensions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 971-979.

[31] R.C. Santana, A.C.K. Sato, R.L. Cunha, Emulsions stabilized by heat-treated collagen fibers, *Food Hydrocolloids* 26 (2012) 73-81.

[32] R. Pal, Shear Viscosity behavior of emulsions of two immiscible liquids, *J. Coll. Int. Sci.* 225 (2000) 359-366.

[33] R. Pal, Influence of interfacial rheology on the viscosity of concentrated emulsions, *J. Coll. Int. Sci.* 356 (2011) 118-122.

[34] R. Pal, Effect of droplet size on the rheology of emulsions, *AIChE Journal* 42 (1996) 3181-3190.

[35] E. Dickinson, M. Golding, Rheology of sodium caseinate stabilized oil-in-water emulsions, *J. Coll. Int. Sci.* 191 (1997) 166-176.

[36] M. Akhtar, B.S. Murray, E. Dickinson, Perception of creaminess of model oil-in-water dairy emulsions: Influence of the shear-thinning nature of a viscosity-controlling hydrocolloid, *Food Hydrocolloids* 20 (2006) 839-847.

[37] N. Vlachos, Y. Skopelitis, M. Psaroudaki, V. Konstantinidou, A. Chatzilazarou, E. Tegou, Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils, *Anal. Chem. Acta* 573-564 (2006) 459-465.

[38] R. Font, M.D. Rey, M.A. Garrido, Kinetics of the combustion of olive oil. A semi-global model, *J. Anal. Appl. Pyrolysis JAAP* 3207 (2014).

[39] A. Cucos, P. Budrugaec, Simultaneous TG/DTG-DSC-FTIR characterization of collagen in inert and oxidative atmospheres, *J. Therm. Anal. Carolim.* 115 (2014) 2019-2087.

[40] C.G. Mothé, J.S. Freitas, Thermal behaviour of cashew gum by simultaneous TG/DTG/DSC-FTIR and EDXRF, J. Therm. Anal. Carolim. 116 (2014) 1509-1514.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados desta tese foram apresentados em três artigos experimentais. O primeiro artigo abordou o trabalho inicial feito com a parafina como principal agente formador de poros. Cerâmicas altamente porosas foram produzidas com sucesso pelo método de emulsificação, em que parafina fundida foi adicionada a uma suspensão de alumina com teor de sólidos de 50% (vol.), juntamente com surfactante, dispersante e colágeno e submetidos à agitação mecânica, a 80 °C. O comportamento reológico inicial observado para as emulsões com diferentes quantidades de colágeno e de dispersante demonstrou que o aumento de colágeno promove um aumento na viscosidade. No entanto, quando usado o dispersante para que não ocorra aglomeração, coagulação ou floculação das partículas, ocorre o efeito contrário, com a diminuição da viscosidade o que ocasiona um ligeiro aumento da porosidade e uma redução média do tamanho de poros. As diferentes velocidades de agitação utilizadas neste estudo (1000 e 2000 rpm) não proporcionaram efeitos significativos nos resultados finais observados para o tamanho médio de poros e a porosidade total.

A partir do trabalho inicial realizado com a parafina e de acordo com os resultados obtidos com o processamento utilizado, foi feito um estudo mais detalhado, através de um planejamento experimental (método de Taguchi), representado no segundo artigo desta tese. Neste caso, foi possível determinar a influência de outros parâmetros no processo, como o teor de sólidos na suspensão de alumina, o tempo de ultrassom na emulsão final antes das etapas de secagem, a proporção de parafina com relação à suspensão e a taxa de aquecimento no estágio inicial do tratamento térmico. A influência destes parâmetros foi observada nos resultados como tamanho médio de poros, porosidade e interconectividade dos poros. As quantidades de dispersante, de surfactante e de colágeno foram mantidas constantes neste estudo, com base nos valores utilizados no artigo anterior.

De maneira geral, os fatores que mais se evidenciaram foram o teor de sólidos na suspensão de alumina e a proporção de parafina com relação à suspensão. Os outros fatores estudados como o tempo de ultrassom na etapa final de emulsificação e a taxa de aquecimento no estágio inicial do tratamento térmico, quando a parafina é eliminada das amostras a verde previamente consolidadas, apresentaram influências menos evidentes. De acordo com os resultados obtidos pelo planejamento experimental de Taguchi, as contribuições relativas destes fatores foram estimadas assumindo relações empíricas simples, com

base nas tendências relatadas para as emulsões de óleo em água e para emulsificação de suspensões. Estas tendências empíricas foram utilizadas para ajustar os dados experimentais e os parâmetros de ajuste correspondentes confirmaram que o teor de sólidos na suspensão de alumina, o tempo de ultrassom e a taxa de aquecimento contribuíram para reduzir os tamanhos médios de poros. Já a proporção de parafina com relação à suspensão produz um aumento no tamanho médio de poros. Os efeitos mais significativos exercidos sobre a porosidade foram a proporção de parafina com relação à suspensão, que contribuiu para um aumento da porosidade, e o teor de sólidos na suspensão de alumina, que por sua vez contribuiu para uma redução da porosidade das cerâmicas celulares resultantes. A influência dos outros parâmetros para a porosidade não foram muito significativos. Os resultados de resistência mecânica feita para duas amostras em que se diferenciaram apenas por terem sido feitas com diferentes taxas de aquecimento na fase inicial do tratamento térmico, ou seja, uma amostra realizada com uma taxa de aquecimento de 2 K min^{-1} até $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$, platô de 3 horas nesta temperatura, em seguida aquecida a 5 K min^{-1} até a temperatura de sinterização de $1550 \text{ }^{\circ}\text{C}$, por 2 horas e a outra amostra, que foi realizada com taxa de aquecimento de 1 K min^{-1} até $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, sem platô, e em seguida um aumento da taxa para 5 K min^{-1} até a temperatura de sinterização ($1550 \text{ }^{\circ}\text{C}$), por 2 horas, apresentou os valores de 24 MPa para a primeira amostra e 46 MPa para a segunda amostra, mostrando que estas mudanças nas etapas iniciais do tratamento térmico, exercem uma grande influência sobre a resistência mecânica, pelas alterações microestruturais que ocorrem nesta etapa.

No último artigo experimental desta tese, com base no estudo prévio da emulsificação de uma suspensão de alumina com parafina, e utilizando o planejamento experimental proposto por Taguchi, foram produzidas cerâmicas celulares altamente porosas com óleo de girassol como principal agente formador de poros e colágeno, por uma combinação do processo de emulsificação e *gelcasting*. O estudo mostrou que o colágeno tem a função não apenas como agente de consolidação, mas também como agente tensoativo, sem que fosse necessária a utilização de surfactante adicional, como foi o caso das emulsões com parafina. Neste caso, os parâmetros estudados foram a proporção de óleo de girassol com relação à suspensão, o teor de colágeno e a velocidade de agitação. A influência destes parâmetros foi observada nos resultados como a viscosidade, o tamanho médio de poros e porosidade. As emulsões apresentaram um comportamento pseudoplástico descrito pela equação de Herschel-Bulkley, e os

parâmetros reológicos relevantes estão relacionados com a fase dispersa (óleo de girassol), com a velocidade de agitação e o teor de colágeno. Essa dependência também fornece diretrizes para interpretar e prever o impacto das condições de processamento nos aspectos microestruturais relevantes, com destaque para o tamanho médio de poros, a porosidade total e a porosidade fechada residual. Análises térmicas também foram realizadas para estudar o impacto das condições de queima durante as primeiras fases do tratamento térmico, ou seja, quando os compostos orgânicos são eliminados, e desta forma evitar o colapso dos corpos a verde e evitar alterações microestruturais indevidas, e também minimizar as emissões de gases com os riscos de segurança ou ambientais. A combinação das análises de DTG/DTA/FTIR demonstrou que a queima dos orgânicos compreende o pico principal, com maiores perdas de massa na faixa de temperatura entre 450-460 °C. Pequenas frações de monóxido de carbono e traços de hidrocarbonetos e de outros gases também foram detectados, principalmente antes do pico principal da perda de massa. Isso foi atribuído a condições deficientes de oxigênio durante as primeiras etapas da queima do óleo, com porosidade ainda insuficiente.

Com base nos resultados obtidos nesta tese, foi desenvolvido um método relativamente simples e de baixo custo, capaz de proporcionar estruturas celulares altamente porosas, homogêneas e com densidade reprodutível.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados da presente pesquisa, são sugeridas as seguintes recomendações para trabalhos futuros:

- Testar a emulsificação com a utilização de óleos vegetais residuais.
- Analisar mais detalhadamente a interconectividade dos poros com ensaios de permeabilidade.
- Testar o processo de emulsificação com outros materiais, como por exemplo a hidroxiapatita, para aplicações em biomateriais.
- Propor um sistema em que se promova a volatilização lenta do óleo vegetal, evitando a combustão, através de uma alteração da atmosfera de ar por uma atmosfera inerte como por exemplo, N_2 ou CO_2 , e utilizar uma taxa de aquecimento mais baixa e desta forma permitir a volatilização do óleo vegetal seguida de condensação para uma nova utilização do mesmo.